ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

144. BAND, 3./4. HEFT

MIT 18 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

G. Briegleb, Die dynamisch-allotropen Zustände des Selens. II. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 9. 29.)

A. Magnus und *K. Grähling*, Über die Adsorption von Sauerstoff und Ozon an Kieselsäuregel. (Mit 11 Figuren im Text.) Eingegangen am 17. 9. 29.)

Chr. Winther, Über den Becquerel-Effekt. II. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 9. 29.)

Vitalius Chlopin, *Alexander Polessitsky* und *Pawel Tolmatscheff*, Über die Verteilung der radioaktiven Stoffe zwischen fester kristallinischer und flüssiger Phase. IV. Mitteilung. Die Verteilung des Radiums zwischen festem kristallinischem Bariumnitrat und seiner gesättigten wässerigen Lösung bei $t = 0^\circ$ und $t = 25^\circ$. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 20. 9. 29.)

Vitalius Chlopin und *Alexander Polessitsky*, Über die Verteilung der radioaktiven Stoffe zwischen fester kristallinischer und flüssiger Phase. V. Mitteilung. Die Verteilung des Radiums zwischen Mischkristallen Barium- und Bleinitrat verschiedener Zusammensetzung und ihrer gesättigten wässerigen Lösungen bei $t = 25^\circ$. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 9. 29.)

Vitalius Chlopin und *Boris Nikitin*, Zur Frage über die Existenz der neuartigen Mischkristalle von dem Typus $BaSO_4$ und $KMnO_4$. (Eingegangen am 24. 9. 29.)

S. Kilpi und *U. H. Puranen*, Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivität der Chlorwasserstoffsäure in Wasser-Äthylalkoholgemischen. (Eingegangen am 1. 9. 29.)

Z. W. Wolkowa, Ein Beitrag zur inneren Reibung und Diffusion in Glyzerin-Wassergemischen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 10. 29.)

Über die Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen. III.

Der Adsorptionssatz, Anwendungen, Ergebnisse und Folgerungen.

Von

Otto Hahn und Ludwig Imre.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 7. 8. 29.)

Definition des Fällungs- und des Adsorptionssatzes. Unterscheidung zwischen Fällung und Adsorption. Neue Beispiele für die Gültigkeit des Adsorptionssatzes. Unterscheidung zwischen Ionenadsorption und Kolloidadsorption. Unterscheidung zwischen polaren und unpolaren Gittern aus dem Adsorptionsverlauf. Erweiterung des Adsorptionssatzes. Allgemeines Adsorptionsschema. Eingehen auf Arbeiten anderer Forscher.

1. Einleitung.

In zwei früheren Arbeiten über Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen[1]) wurden unter Verwendung leicht bestimmbarer kurzlebiger Radioelemente Gesetzmässigkeiten aufgefunden, die das Verhalten dieser in praktisch gewichtsloser Form vorliegenden Elementarstoffe wiedergeben, wenn sie mit Niederschlägen inaktiver Verbindungen ausgefällt bzw. an solchen adsorbiert werden. Als Ergebnis der Untersuchungen wurden zwei Sätze formuliert, der Fällungssatz und der Adsorptionssatz. Diese zwei Sätze seien hier noch einmal wiedergegeben.

Fällungssatz: Ein Ion[2]) wird aus beliebig grosser Verdünnung mit einem kristallisierenden Niederschlag dann ausgefällt, wenn es in das Kristallgitter des Niederschlags eingebaut wird, also Mischkristalle mit den Ionen des kristallisierenden Niederschlages bildet. Tut es dies nicht, dann bleibt es im Filtrat, auch wenn seine Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil beliebig schwer löslich ist.

---

[1]) O. Hahn (mit O. Erbacher und N. Feichtinger), Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 2014. 1926. O. Hahn, Naturwiss. 14, 1196. 1926. Diese Mitteilungen sind im folgenden als I und II bezeichnet. [2]) In der früheren Formulierung stand an Stelle des präziseren Ausdrucks Ion der Ausdruck Element (siehe auch S. 164).

Adsorptionssatz: Ein Ion[1]) wird aus beliebig grosser Verdünnung an einem Niederschlage (Adsorbens) dann adsorbiert, wenn dem Niederschlage eine der Ladung des zu adsorbierenden Ions entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden und die adsorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwer löslich ist.

An einer grösseren Anzahl von Beispielen wurde die Richtigkeit dieser Gesetzmässigkeiten bewiesen und der Meinung Ausdruck verliehen, dass diese Sätze an die Stelle der vorher als gültig angenommenen Fällungs- und Adsorptionsregeln von FAJANS und PANETH treten sollten, weil letztere mit unseren heutigen Kenntnissen nicht mehr verträglich sind[2]).

Aus der Formulierung der Sätze ergibt es sich, dass wir bei der Abscheidung kleiner Substanzmengen prinzipiell die Fällung und die Adsorption voneinander unterscheiden. Die eigentliche Ausfällung und damit der Einbau in das Gitter kommt nur zustande bei Mischkristallbildung, die Adsorption (von Ionen), wenn ihnen an der Oberfläche des Niederschlags eine entgegengesetzte Überschussladung zur Verfügung steht.

Eine Unterscheidung dieser beiden Abscheidungsbedingungen lässt sich leicht angeben. Handelt es sich um Mischkristallbildung, dann hat man eine mehr oder weniger homogene Verteilung der Ionen des Elements grosse Verdünnung innerhalb der Gitterionen des Niederschlags. Auch macht es keinen prinzipiellen Unterschied, ob man die Ausfällung bei einem Überschuss oder einem Unterschuss des Fällungsmittels vornimmt: das Radium scheidet sich mit Bariumsalzen aus, gleichgültig ob Bariumionen oder die entsprechenden Anionen in der Lösung im Überschuss sind.

Bei der polaren Adsorption ist dies nicht der Fall. Daher lässt sich die Unterscheidung zwischen eigentlicher Fällung, also Mischkristallbildung, und zwischen Adsorption einwandfrei dadurch erzielen, dass man die Fällung mit einem Überschuss oder Unterschuss des fällenden Anions vornimmt. Da es sich bei der Adsorption um eine Oberflächenwirkung handelt, ist es dabei zweckmässig, die Ausfällung des Niederschlags in oberflächenreicher Form vorzunehmen.

[1]) In der früheren Formulierung stand an Stelle des präziseren Ausdrucks Ion der Ausdruck Element (siehe auch S. 164). [2]) Literaturangaben siehe unter I.

Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Ausfällung und Adsorption hat man noch in der Auswaschbarkeit des Elementes grosser Verdünnung. Im Falle der Mischkristallbildung ist eine solche nur möglich, wenn auch der Niederschlag selbst gelöst wird. Im Falle der Adsorption kann man die adsorbierte Oberflächenschicht und die möglicherweise an den Lockerstellen im Innern sitzenden gitterfremden Anteile von dem eigentlichen Niederschlage durch Lösungsmittel, die die Adsorptionsverbindung lösen, den Niederschlag aber nicht, weitgehend abtrennen.

Wir besprechen in dieser Mitteilung nur die Adsorption kleiner Substanzmengen. Auf die Fällung soll in einer anderen Arbeit eingegangen werden.

Nach der Definition des Adsorptionssatzes werden Ionen, die mit den entgegengesetzt geladenen Ionen eines Niederschlages keine Mischkristalle zu bilden vermögen, nur dann an dem Gitter des Niederschlags adsorbiert, wenn dem Niederschlage eine der Ladung des zu adsorbierenden Ions entgegengesetzte Ladung erteilt worden ist. Einzelheiten über diesen Satz, der als eine Verallgemeinerung der von LOTTERMOSER und FAJANS-v. BECKERATH an geladenen Silbersolen gefundenen Gesetzmässigkeiten aufzufassen ist, sind in den ersten Mitteilungen des einen von uns dargelegt worden.

In einer Arbeit von FAJANS und STEINER[1]) über die spektrale Sensibilisierung des Silberchlorids und Silberbromids durch adsorbierte Ionen wendet sich FAJANS gegen die Richtigkeit des Adsorptionssatzes, indem er die Ansicht vertritt, dass die von ihm und seinen Schülern ausgeführten Arbeiten mit der früheren Adsorptionsregel in bestem Einklang stehen, „der HAHNsche Adsorptionssatz aber selbst für den Fall der Radioelemente nicht treffend sei".

Wir werden weiter unten auf die FAJANSschen Versuche noch kurz eingehen, möchten aber schon hier betonen, dass unsere neuen Untersuchungen die Richtigkeit des Adsorptionssatzes (und des Fällungssatzes) durchaus bestätigt haben. Alle Beobachtungen, die bisher beschrieben worden sind, lassen sich nach unseren heutigen Erfahrungen durch Mischkristallbildung oder polare Adsorption, also durch den Fällungssatz oder den Adsorptionssatz zwanglos, erklären, dagegen kann man fast beliebig viele Beispiele angeben, in denen die früheren Regeln nicht stimmen.

---

[1]) K. FAJANS und W. STEINER, Z. physikal. Chem. **125**, 307. 1927.

Zur Vermeidung von Missverständnissen erschien es uns allerdings richtig, bei der Formulierung der Sätze den unbestimmten Ausdruck „Element" durch den präziseren Ausdruck „Ion" zu ersetzen, vor allem auch mit Rücksicht auf die weiter unten zu besprechende Adsorption von „Kolloiden", die von der Adsorption einzelner Ionen prinzipiell zu unterscheiden ist. Wenn nach dieser hier dargelegten Auffassung die Schwerlöslichkeit eines Ions mit dem entgegengesetzt geladenen Ion eines Niederschlags nicht hinreicht, eine Adsorption zu bewirken, so werden wir im Gegenteil weiter unten Beispiele dafür bringen, die eine Erweiterung des Adsorptionssatzes in der anderen Richtung notwendig machen. Auch in Fällen nämlich, wo die Adsorptionsverbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel leicht löslich ist, kann eine starke Adsorption eintreten, und zwar dann, wenn die betreffende Verbindung leicht in den nicht dissoziierten Zustand übergeht[1]).

Die Versuche, über die im folgenden berichtet werden soll, zerfallen in drei Kapitel.

1. Kapitel. Adsorption von Radioelementen an ein und demselben Adsorbens, unter willkürlicher Veränderung der Verhältnisse in der Lösung bei möglichster Konstanthaltung der Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens.

2. Kapitel. Adsorption von Radioelementen an paarweise zu vergleichenden, verschiedenen Adsorbentien unter möglichster Konstanthaltung der Verhältnisse in der Lösung.

3. Kapitel. Adsorption von Radioelementen, die zwar leicht lösliche, aber schwach dissoziierende Verbindungen mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Adsorbens liefern.

Zu 1. Die Versuche führen zu völliger Bestätigung des Adsorptionssatzes und einer prinzipiellen Unterscheidung zwischen Ionen und Kolloidadsorption.

Zu 2. Die Versuche führen zu einer Unterscheidung im Verhalten analoger stärker polarer und schwach polarer Gitter.

Zu 3. Die Versuche führen zu einer Erweiterung der Gültigkeit des Adsorptionssatzes in der Richtung leicht löslicher Verbindungen.

Das allgemeine Ergebnis unserer Arbeiten ist die Aufstellung eines Adsorptionsschemas, aus dem man das adsorptive Verhalten

---

[1]) Dieser Fall wurde übrigens auch schon von FAJANS und STEINER (loc. cit., S. 309) erwähnt.

von Ionen und Kolloiden in äussersten Verdünnungen verschiedenen Adsorbentien gegenüber ablesen kann (S. 181). Im Anschluss hieran wird auf eine Anzahl von Arbeiten anderer Forscher hingewiesen und gezeigt, dass sie sich dem aufgestellten Adsorptionsschema gut anpassen.

Zahlenmaterial wird hier nur insoweit gebracht, als es für die Erklärung der beschriebenen Vorgänge notwendig oder zweckmässig erscheint. In einer besonderen Mitteilung des einen von uns (Imre) wird auf ein grösseres Zahlenmaterial und die sich daraus ergebenden Folgerungen für die Adsorptionsvorgänge näher eingegangen werden.

1. Kapitel.

Adsorption von Radioelementen an ein und demselben Adsorbens, unter willkürlicher Veränderung der Verhältnisse in der Lösung bei möglichster Konstanthaltung der Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens.

Wir wählen als Beispiele für die Adsorbentien die auch von anderen Forschern häufig verwendeten Silberhalogenide. Als Adsorptiv benutzen wir kurzlebige radioaktive Isotope der Elemente Thallium, Blei und Wismut in Form von *ThC''*, *ThB* und *ThC*[1]).

a) Adsorption von Thalloionen an geladenen Silberhalogeniden.

Die Frage nach der Adsorption von Thalloionen an Silberhalogeniden ist von besonderem Interesse. Thallohalogenide geben keine Mischkristalle mit Silberhalogeniden. Ein Mitausfallen von Thalloionen mit dem Silberhalogenid nach dem Fällungssatz kommt also nicht in Frage. Ein Mitgehen des Thalliums an Halogensilber kann also nur durch Adsorption erfolgen, und nach dem Adsorptionssatz dürfte die Adsorption des positiven Thalloions nur an solchen Niederschlägen geschehen, denen durch überschüssige Halogenionen eine negative Ladung erteilt worden ist. Eine Adsorption der Thalloionen an einer ungeladenen Oberfläche darf, entgegen den Aussagen der früheren Adsorptionsregel, nicht eintreten.

Die Tabellen 1a und 1b geben eine Zusammenstellung von Ergebnissen beim Chlorsilber. Tabelle 1a zeigt die Versuche mit einem Überschuss von *Cl*-Ionen (Chlorkörper), Tabelle 1b diejenigen mit

---

[1]) Eine bequeme Darstellungsmethode für das mit 3·2 Minuten Halbwertszeit zerfallende *ThC''* wird in der späteren Mitteilung des einen von uns (Imre) beschrieben.

einem kleinen Überschuss von *Ag*-Ionen (*Ag*-Körper) bei gewöhnlicher Temperatur. Einzelheiten sind aus den Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 1a. Adsorption von *ThC''* (Thallium) an *AgCl*. Adsorbens: $2 \cdot 10^{-4}$ g mol. *AgCl* in 10 cm³ Volumen.

Konzentration von		*ThC''* (Thallium) adsorbiert (in Prozenten)
überschüssigen Cl'-Ionen	$H^{\cdot}$-Ionen	
0·28 norm.	0·30 norm.	89
0·20 „	0·22 „	94
0·18 „	0·20 „	87
0·18 „	0·20 „	95
0·18 „	0·20 „	92
0·18 „	0·20 „	85
0·18 „	0·20 „	11 } aufgekocht
0·18 „	0·20 „	12·6 } aufgekocht

Tabelle 1b. Adsorption von *ThC''* (Thallium) an *AgCl*. Adsorbens: $2 \cdot 10^{-4}$ g mol. *AgCl* in 10 cm³ Volumen.

Konzentration von		*ThC''* (Thallium) adsorbiert (in Prozenten)
überschüssigen $Ag^{\cdot}$-Ionen	$H^{\cdot}$-Ionen	
0·01 norm.	0·02 norm.	1·8
0·005 „	0·02 „	7·2
0·002 „	0.02 „	2·0

Bevor diese Ergebnisse diskutiert werden sollen, folgen in den Tabellen 2a und 2b die ganz analogen Versuche mit Bromsilber.

Tabelle 2a. Adsorption von *ThC''* an *AgBr*. Adsorbens: $2 \cdot 10^{-4}$ g mol. *AgBr* in 10 cm³ Volumen.

Konzentration von		*ThC''* (Thallium) adsorbiert (in Prozenten)
überschüssigen Br'-Ionen	$H^{\cdot}$-Ionen	
0·28 norm.	0·30 norm.	94
		96
		93
0·20 „	0·22 „	88
		92
0·002 „	0·022 „	40

Tabelle 2b. Adsorption von *ThC''* an *AgBr*. Adsorbens: $2 \cdot 10^{-4}$ g mol. *AgBr* in 10 cm³ Volumen.

Konzentration von		*ThC''* (Thallium) adsorbiert (in Prozenten)
überschüssigen *Ag*·-Ionen	*H*·-Ionen	
0·002 norm.	0·02 norm.	2·3
0·001 „	0·02 „	2·7
~0·00… „	0·02 „	3·4

Auch mit Jodsilber wurden einige analoge Adsorptionsversuche durchgeführt, doch ist beim Jodsilber dessen Kolloidnatur so stark ausgeprägt, dass bei der durch die kurze Halbwertszeit des *ThC''* bedingten Notwendigkeit schnellen Filtrierens auch bei Verwendung guter Membranfilter der Jodsilberniederschlag nicht immer schnell genug von der Lösung abgetrennt werden konnte. In zwei Versuchen, wo dies gelang, wurden bei Verwendung von 0·28 norm. *J'*-Ionenüberschuss 92% bzw. 93% *ThC''* an dem Jodkörper adsorbiert.

Wir sehen aus den Tabellen die ausserordentlich starke Adsorption der Thalloionen an den negativ aufgeladenen, oberflächenreichen Silberhalogeniden. Aufkochen verringert die Oberfläche, die Adsorption fällt stark herunter (Tabelle 1a). Beim Bromsilber werden auch bei dem minimalen Überschuss von nur 0·002 norm. Bromionen noch 40% der vorhandenen Thalloionen adsorbiert.

Wie die Tabellen 1b und 2b erkennen lassen, wird ein zwar sehr kleiner, aber sicher nachweisbarer Teil von Thalloionen auch an schwach positiv aufgeladenen Silberhalogeniden adsorbiert. Die Werte streuen beim *AgCl* zwischen 1·8% und 7·2%, beim *AgBr* zwischen 2·3% und 3·4%. Nach dem Adsorptionssatz sollte hier keine Adsorption beobachtet werden. Wie sich bei einem Vergleich mit den im nächsten Abschnitt an wirklich ungeladenem Halogensilber durchgeführten Versuchen ergibt, ist die Erklärung für die an den Silberkörpern beobachtete geringe Adsorption die folgende. Bei der Herstellung der Niederschläge mit einem Überschuss von *Ag*-Ionen bildet sich zwar ein in seiner nach aussen resultierenden Gesamtladung positiv geladener Niederschlag. Es ist aber durchaus möglich, dass sich an einzelnen Stellen lokal und vorübergehend Halogenkörper bilden, besonders da diese sich lieber zu bilden scheinen als die entsprechenden Silberkörper[1]). Diese vereinzelten Stellen adsorbieren positive Thallo-

[1]) E. Lange und P. W. Crane, Z. physikal. Chem. **141**, 225. 1929. A. Reis, Z. Physik **44**, 353. 1927.

ionen, die beim fortschreitenden Koagulieren des Niederschlags eingeschlossen werden und beim nicht sehr gründlichen Auswaschen der Niederschläge bei diesen verbleiben. Beim Jodsilber ist die Bevorzugung einer negativen Ladung durch adsorbierte Jodionen schon früher häufig beobachtet worden. Der Nullwert des ξ-Potentials liegt bei einer etwas höheren Silberionenkonzentration, als dem Äquivalenzpunkt entspricht[1]).

Dass nicht etwa eine Adsorption der positiven Thalloionen an positiven oder ungeladenen Silberhalogenidteilchen vorliegt, beweisen die Versuche des folgenden Abschnitts.

b) Adsorption von Thalloionen an ungeladenen Silberhalogeniden.

Da es sich hier um eine prinzipielle Entscheidung darüber handelt, ob ein Ion an einem ungeladenen Gitter adsorbiert wird, wenn es — bei Ausschluss von Mischkristallbildung — mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters eine schwerlösliche Verbindung bildet (frühere Adsorptionsregel), so wurden die hier beschriebenen Versuche mit besonderer Sorgaflt durchgeführt. Die *ThC''*-Präparate waren so stark, dass 0·1% ihrer γ-Aktivität noch sicher nachgewiesen werden konnte. Alle Versuche wurden bei rotem Lampenlicht durchgeführt, weil sich bei Tageslicht störende Einflüsse auf das Halogensilber geltend machen.

Sehr genau bestimmte äquivalente Mengen Silbernitrat und Halogenwasserstoffsäure wurden mit Hilfe von auf 0·01 cm³ eingeteilten Pipetten, bei denen 0·001 cm³ noch schätzungsweise abgelesen werden konnten, zusammengegeben. Die Vermischung geschah immer so, dass die Silberlösung zur Halogenidlösung gefügt wurde. Der anfangs sehr trübe Niederschlag wurde unter beständigem Rühren langsam auf 70° bis 80° erhitzt und die sich dabei zusammenballenden Klumpen möglichst fein mit einem Glasstab zerrieben. Nachdem die darüber stehende Lösung völlig klar geworden war, wurde mehrere Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wiederum unter starkem Umrühren bis 80° erhitzt, nochmals 1 bis 2 Stunden in der Kälte stehen gelassen und schliesslich mit einer halogenfreien, etwa $2 \cdot 10^{-5}$ Mol Ammoniumnitrat enthaltenden *ThC''*-Lösung versetzt. Das endgültige Gesamtvolumen beim Filtrieren betrug in den meisten

[1]) Lottermoser, Seifert und Forstmann, Kolloidchem. Beih. **1925**, 230. Frumkin und Obrutschewa, Biochem. Ztschr. **182**, 226. 1927. Kruyt und van der Willigen, Z. physikal. Chem. **139**, 59. 1928.

Fällen 10, in mehreren 12 cm³. Nach der Zugabe des *ThC''* wurde 1 bis $1^1/_2$ Minute so stark umgerührt, dass der fein verteilte Niederschlag bei der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit nicht durch ein gewöhnliches, sondern durch ein Membranfilter abgesaugt werden musste. Die Menge des Niederschlags wurde zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-3}$ Mol, also innerhalb 1:25 variiert.

Wird der Niederschlag nicht auf die obige Weise behandelt, dann bleibt die Lösung auch nach langem Stehen wegen der noch vorhandenen negativen Oberflächenladung trübe und adsorbiert besonders bei den grossen Mengen Niederschlag (Versuch Nr. 3 bis 5) das *ThC''* sehr stark.

Tabelle 3.
Adsorption von *ThC''* (Thallium) an ungeladenem *AgCl*.

Nr.	Menge des Niederschlags in Grammol	Volumen in Kubikzentimeter	Anfangsaktivität (extrapoliert) des Niederschlags in willkürl. Einheiten	Anfangsaktivität des Filtrats (extrapoliert)	*ThC''* adsorb. in Proz.	Bemerkungen
1	$2 \cdot 10^{-4}$	10	∼ − 0·2	1800	—	
			∼ − 0·3	1014	—	
			∼ + 0·1	920	< 0·1	
2	$5 \cdot 10^{-4}$	12	∼ + 0·2	2500	< 0·1	
			∼ − 0·2	2180	—	
			∼ + 6·0	1760	0·34	
3	$5 \cdot 10^{-3}$	12	∼ + 22·0	1750	1·2	Ausser der oben beschriebenen Behandlung noch 5 mal mit H_2O dekantiert, um die Silberionen aus der Lösung zu entfernen; dann mit der *ThC''*-Lösung und 1 cm³ $^1/_{10}$ norm. HNO_3 versetzt[1]).
			∼ − 2·0	2180	—	
4	$5 \cdot 10^{-3}$	10	∼ + 0·1	220	0·05	
5	$5 \cdot 10^{-3}$	10	∼ 0·2	310	0·06	

Die Tabellen 3 und 4 zeigen ohne jeden Zweifel, dass eine Adsorption der Thalloionen an einer ungeladenen Halogensilberoberfläche nicht statthat. Die gefundenen Werte sind mit einer oder zwei Ausnahmen praktisch gleich Null. Die Steigerung der Menge des Nieder-

[1]) Der Zusatz der geringen Menge Salpetersäure wurde gewählt, um eine von der Herstellung des *ThC''* herrührende, sehr schwache Alkalität zu neutralisieren. Bei den Versuchen Nr. 1 bis 3 enthielt die Lösung von der Herstellung des Niederschlags her die entsprechende Menge Säure.

Tabelle 4.

Adsorption von ThC'' (Thallium) an ungeladenem $AgBr$.

Nr.	Menge des Niederschlags in Grammol	Volumen in Kubikzentimeter	Anfangsaktivität (extrapoliert) des Niederschlags in willkürl. Einheiten	Anfangsaktivität des Filtrats (extrapoliert)	ThC'' adsorb. in Proz.	Bemerkungen
1	$2 \cdot 10^{-4}$	10	36·0	1622	2·6	Nur einmal erwärmt.
			~ − 0·6	1440	—	
			+11·0	1120	1·0	
2	$5 \cdot 10^{-4}$	12	+ 2·7	2100	0·13	
			− 0·1	1940	—	
3	$5 \cdot 10^{-3}$	12	+ 2·7	1420	0·19	Ausser der oben beschriebenen Behandlung noch 5 mal mit H_2O dekantiert, um die Silberionen aus der Lösung zu entfernen; dann mit der ThC''-Lösung und 1 cm³ $^1/_{10}$ norm. HNO_3 versetzt[1].
			+ 1·0	500	0·2	
4	$5 \cdot 10^{-3}$	10	+ 2·0	1360	0·14	
5	$5 \cdot 10^{-3}$	10	+ 0·7	460	0·15	

schlags auf das 25fache hat dabei absolut keinen Einfluss. Eine Anzahl von Versuchen ergaben sogar negative Werte, die in der Tabelle durch einen Strich bezeichnet sind. Die im allgemeinen gefundenen minimalen positiven Werte lassen sich ohne jeden Zwang durch Spuren nicht ausgewaschenen Filtrats erklären. Dabei war die Oberfläche der hier zur Verwendung gelangenden Niederschläge durchaus noch so gross, dass eine Adsorption hätte stattfinden können, wie Kontrollversuche an geladenen Oberflächen ganz eindeutig zeigten. Deutlich ergibt sich dies auch aus folgendem.

Als die Versuche Nr. 4 der Tabellen 3 und 4 zum ersten Male gemacht werden sollten, wurde der Niederschlag versehentlich statt mit 1 cm³ $^1/_{10}$ norm. Salpetersäure mit 1 cm³ $^1/_{1000}$ mol. Bleibromidlösung versetzt. Die Anwesenheit dieses minimalen Bromionenüberschusses ergab die entsprechenden Bromkörper. Beim Chlorsilberniederschlag wurden 25%, beim Bromsilberniederschlag 21·5% des ThC'' adsorbiert.

Die Versuche Nr. 3 und 5 der Tabelle 4 wurden auch derartig vorgenommen, dass die Niederschläge statt mit dem Thalliumisotop ThC'' mit 1 cm³ Blei in Form von ThB in normaler Bromwasserstoffsäure versetzt, 1 Minute umgerührt und unmittelbar nachher

[1] Siehe Anmerkung zu Tabelle 3.

durch gehärtete Filter abgesaugt wurden. Dabei ging noch ein geringer Teil des Niederschlags infolge der feinen Verteilung durch das Pergamentfilter hindurch. Im Niederschlage fanden sich als Mittelwert von vier Versuchen 92% der Gesamtmenge des *ThB*, das wegen seiner geringeren Schwerlöslichkeit gegenüber dem Thallobromid unter diesen Umständen weniger adsorbiert wird als das *ThC''*. Man sieht also aus diesen Versuchen das ausserordentlich grosse Adsorptionsvermögen negativ aufgeladener Halogensilberniederschläge gegenüber dem Verhalten von ungeladenen Niederschlägen. In dieser Empfindlichkeit erblicken wir auch die Erklärung für die scheinbar gegenteiligen Ergebnisse von STEINER über die Adsorption von Thalloionen an ungeladenen Bromsilberoberflächen. STEINER machte seine von ihm an der Oberfläche als neutral angesehenen Chlor- und Bromsilberniederschläge derart[1]), dass er von einem Halogenkörper, also einem negativ aufgeladenen Salze ausging und durch fünfmaliges Dekantieren den Überschuss von Halogenionen zu entfernen suchte. Bei dem leichter ausflockenden und leichter auswaschbaren Chlorsilber hatte dieses Dekantieren augenscheinlich genügt, ein neutrales Chlorsilber zu gewinnen. Das Thallium wurde nicht adsorbiert. Beim Bromsilber genügte das Dekantieren nicht, um die letzten Spuren Brom zu entfernen. Das Thallium konnte daher noch an den Bromkörper nach dem Adsorptionssatz adsorbiert werden.

c) Adsorption von Blei und Wismut an Silberhalogeniden. Die Kolloidnatur von Blei- und Wismutsalzen in neutraler und schwach saurer Lösung.

Die bisher beschriebenen Adsorptionsversuche mit Thalloionen als Adsorptiv lassen sich zwanglos aus dem Adsorptionssatz erklären. Im folgenden soll auf Erscheinungen eingegangen werden, die anfänglich auf einen Widerspruch gegenüber den Forderungen des Adsorptionssatzes hinzuweisen schienen.

Unter den Halogeniden des Thalliums, Bleis und Wismuts sind nämlich die des Thalloions am schwersten löslich. Unter gleichen Versuchsbedingungen sollte also die polare Adsorption des Thalloions an Silberhalogeniden am stärksten, zumindest nicht schwächer sein als die von Blei- oder gar Wismutionen. In schwach saurer Lösung vorgenommene Adsorptionsversuche ergaben aber häufig eine deutlich stärkere Adsorption von Blei, eine viel stärkere von Wismut. Noch ausgeprägter waren diese Unterschiede in neutraler Lösung. Hier

[1]) W. STEINER, Z. physikal. Chem. **125**, 299. 1927.

sollte nach dem Adsorptionssatz überhaupt keinerlei Adsorption statthaben, und beim Thallium haben wir in den Tabellen 3 und 4 ja auch gesehen, dass an wirklich ungeladenen Silberhalogenidoberflächen von einer Adsorption des Thalloions keine Rede mehr ist.

Der Unterschied der Ergebnisse bei dem Thallium einerseits, beim Blei und Wismut andererseits hat seine Ursache in folgendem. Blei und Wismut liegen in sehr schwach saurer Lösung nicht vollständig in Ionenform vor, sondern zu einem gewissen Betrage als sogenanntes Radiokolloid, etwa als durch Hydrolyse entstandenes unlösliches Bleihydroxyd oder Wismuthydroxyd, die sich an Staubteilchen, Zersetzungsprodukten des Glases und vielem anderen mehr ansetzen und sich dann wie wahre Kolloidteilchen verhalten. Über die Eigenschaften dieser sogenannten Radiokolloide oder Pseudokolloide liegen je eine ganze Reihe von Arbeiten vor, die hier nicht besprochen werden können[1]).

Die Tabelle 5 gibt ein Beispiel für die Adsorption von Blei und Wismut an Chlorsilber, wenn der *Cl*-Ionenüberschuss konstant gehalten, die *H*-Ionenkonzentration schrittweise (durch allmähliche Zugabe von *NaOH*) verringert wird. Die Adsorptionen wurden jedesmal 20 Minuten nach der Herstellung der betreffenden Lösung durchgeführt.

Tabelle 5. Adsorption von *ThB* (Blei) und *ThC* (Wismut) an *AgCl* in Abhängigkeit von der *H*-Ionenkonzentration. Adsorbens: $2 \cdot 10^{-4}$ g mol. *AgCl* in 10 cm³ Gesamtvolumen.

Konzentration von		*ThB* adsorbiert in Prozenten	*ThC* adsorbiert in Prozenten
überschüssigen *Cl'*-Ionen	*H*˙-Ionen		
0·005 norm.	0·025 norm.	11·7	45
0·005 „	0·015 „	11·0	58
0·005 „	0·005 „	12·0	72
0·005 „	0·001 „	18·8	85
0·005 „	0·000.. „	68·0	91
0·005 „	0·000.. „	75·2	90

Aus den Zahlen der Tabelle sieht man beim Blei (*ThB*) eine anfänglich konstante Adsorption von etwa 12%; von $^1/_{1000}$ norm. *H*-Ionen an steigt die Adsorption auf 68% bis 75%.

---

[1]) Es seien erwähnt die Arbeiten von PANETH, GODLEWSKI, v. HEVESY, LACHS und HERTHA LENG. Sehr ausführliche Literaturangaben finden sich z. B. bei HERTHA LENG, Sitzber. Akad. Wiss. Wien IIa, **136**, 19. 1927.

Beim Wismut (*ThC*) tritt eine deutliche Zunahme schon bei höherer *H*-Ionenkonzentration ein. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, dass die mit zunehmender Neutralisation zunehmende Adsorption mit dem kolloidähnlichen Verhalten des Bleis und Wismuts in Zusammenhang stehen. Beim Wismut sind die kolloiden Eigenschaften besonders stark ausgeprägt und drängen das Verhalten der Wismutionen stark in den Hintergrund. Beim Blei haben unsere Versuche gezeigt, dass die Vorbehandlung der aktiven Lösungen eine wesentliche Rolle dabei spielt, wie sich das Blei bei den Adsorptionen verhält, ob mehr als Kolloid, ob mehr als Ion.

Wenn man das als *ThB* vorliegende Blei von der aktiven Folie, auf der es aus der Thoremanation gesammelt wurde, in starker Säure auflöst und längere Zeit darin stehen lässt, dann erhält man es in ionisierter Form. Löst man es dagegen in sehr verdünnter Säure auf, so können unter Umständen ganz andere Ergebnisse beobachtet werden, als wenn das *ThB* wirklich vorher molekular gelöst war und erst nachträglich entsprechend verdünnt wurde. Volle Klarheit über diese Verhältnisse besteht noch nicht, und es bedürfte noch systematischer Versuchsreihen, um den Einfluss der Vorbehandlung und auch der Dauer des Verweilens der aktiven Stoffe in Säurelösungen verschiedener Konzentration vor dem eigentlichen Adsorptionsversuch einwandfrei kennen zu lernen.

Die Tabellen 6 und 7 geben eine Übersicht über Adsorptionsversuche mit Blei und Wismut an Chlorsilber, bei der der aktive Niederschlag ($ThB + ThC$) in normaler HNO_3 gelöst und mindestens 2 Stunden darin stehen gelassen worden war, bevor die eigentlichen Versuche in den entsprechenden, durch partielle Neutralisation her-

Tabelle 6. Adsorption von *ThB* und *ThC* an *AgCl* bei Überschuss von $Ag^{\cdot}$-Ionen und bei geringer $H^{\cdot}$-Konzentration. Adsorbens: $2 \cdot 10^{-4}$ g mol. $AgCl$-$Ag^{\cdot}$-Ionenüberschuss = 0·005 norm.

H-Konzentration								
0·01 norm.			0·001 norm.			0·0005 norm.		
t in Min.	*ThB* adsorbiert in Proz.	*ThC* adsorbiert in Proz.	*t* in Min.	*ThB* adsorbiert in Proz.	*ThC* adsorbiert in Proz.	*t* in Min.	*ThB* adsorbiert in Proz.	*ThC* adsorbiert in Proz
10	0·17	42	10	0·42	80	8	0·8	80
45	0·32	45	40	0·56	84	50	1·25	82

Tabelle 7. **Adsorption von *ThB* und *ThC* an neutralem *AgCl* bei geringer $H^{\cdot}$-Konzentration.** Adsorbens: $2 \cdot 10^{-4}$ g mol. *AgCl*.

$H^{\cdot}$-Konzentration					
0·001 normal			0·0005 normal		
t in Min.	*ThB* adsorbiert in Proz.	*ThC* adsorbiert in Proz.	*t* in Min.	*ThB* adsorbiert in Proz.	*ThC* adsorbiert in Proz.
40	0·47	65	60	1·1	75
160	1·0	71	130	1·7	76

gestellten Säurekonzentrationen gemacht wurden. Die Zeitangaben in den Tabellen beziehen sich auf die Zeit, die von der Herstellung der verdünnten Säurelösung bis zum Adsorptionsversuch verstrichen ist.

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde mit einem kleinen *Ag*-Ionenüberschuss bzw. mit äquivalenten Mengen von *Cl* und *Ag* gearbeitet.

Die Tabelle zeigt, dass hier die *ThB*-Adsorption recht gering ist, aber dennoch liegt sie ausserhalb der Versuchsfehler. Deutlich beobachtet man einen Zeiteffekt, der darauf schliessen lässt, dass das kolloide Verhalten des Bleis in der verdünnten Säure allmählich zunimmt. Die Adsorption des viel leichter hydrolysierenden Wismuts ist in allen Fällen wesentlich stärker als die des Bleis.

Geht man also von einer ursprünglich stark sauren Bleilösung aus, so sieht man, dass das Blei auch noch in sehr verdünnter Säure sich grösstenteils normal und nicht wie ein Pseudokolloid verhält. Ganz unzuverlässige Ergebnisse bekommt man dagegen, wenn man etwa eine derartige Bleilösung ganz zur Trockne verdampft und dann mit Wasser aufzunehmen sucht. Hier tritt häufig der Fall ein, dass man nur sehr wenig, unter Umständen fast gar kein Blei mehr in Lösung bringt. Es bleibt fast alles am Glase adsorbiert.

Deutlich erkennt man die starke Adsorption des Bleis am Glase aus der unten folgenden Zusammenstellung.

Hier wurde das als *ThB* vorliegende Blei in $^1/_{10}$ norm. HNO_3 gelöst, und dann Lösungen der gewünschten Säurekonzentration durch Verdünnen mit Wasser bereitet. Die neutralen Lösungen wurden nach dem Eindampfen zur Trockne und Wiederaufnahme mit Wasser hergestellt; immer kamen 100 cm³ Lösung zur Verwendung. Bei der einen Versuchsreihe wurde die Lösung in einem Becherglase 6 Stunden

stehen gelassen, dann abgegossen und Becherglas und Lösung getrennt gemessen. Bei der anderen Versuchsreihe wurde nach $4^1/_2$stündigem Stehen durch einen Glasfiltertiegel durchgesaugt. Hier wurde also der Teil des *ThB* auf seine Adsorptionsfähigkeit am Glase geprüft, der sich bei dem $4^1/_2$stündigen Stehen noch nicht an den Glaswänden des Aufbewahrungsgefässes abgesetzt hatte.[1])

Tabelle 8.

ThB in HNO_3-Lösung	*ThB* an der Glaswand nach 6stündigem Stehen (in Prozenten)	*ThB* in Glasfiltertiegel zurückgehalten (in Prozenten)
$^1/_{10}$ norm.	0·91	2·53
$^1/_{100}$ „	2·56	19·6
$^1/_{1000}$ „	6·54	34·0
$^1/_{\infty}$ „	61	98·5

Die Zahlen sollen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen, sondern nur zeigen, dass auch in Lösungen, in denen das Blei sicher noch zum weitaus grössten Teile in ionendisperser Form vorliegt, augenscheinlich durch die alkalische Wirkung des Glases das Blei an der Grenzfläche abgeschieden wird und dann sehr schwer wieder in Lösung geht, obgleich diese noch sauer ist. Was hier für das Blei gesagt ist, gilt in noch erheblich stärkerem Masse für das Wismut und sicher, obgleich von uns nicht direkt geprüft, für das Polonium. Es ist nicht der Zweck dieser Mitteilung, in das wirkliche Wesen dieser „Radiokolloide" einzudringen. Es sollte hier nur auf die Erscheinungen hingewiesen werden, weil sich aus ihnen die dem Adsorptionssatze scheinbar widersprechenden Adsorptionsergebnisse leicht hydrolysierender Ionen erklären lassen.

2. Adsorption von Radioelementen an paarweise zu vergleichenden verschiedenen Adsorbentien unter möglichster Konstanthaltung der Verhältnisse in der Lösung.

In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand[2]) wurde schon darauf hingewiesen, dass das Mercurochlorid sich bei Adsorptionsversuchen gegenüber dem Blei wesentlich anders verhält als das Silberchlorid. Unter den damals eingehaltenen Bedingungen — Fällung

[1]) Die Versuche wurden von Herrn Mumbrauer in unserem Institut durchgeführt. [2]) I, S. 2021.

in der Hitze in salpetersaurer Lösung — war keinerlei Adsorption von Blei, geprüft als *ThB*, beobachtet worden. Als Erklärung wurde schon damals der unpolare Bau des Mercurochloridgitters gegenüber dem polareren Bau des Silberchloridgitters angegeben. Die Untersuchungen wurden in der Zwischenzeit unter verschiedenen Bedingungen wiederholt und auf andere Mercurohalogenide ausgedehnt.

Drei Versuche, bei denen bei der Fällung des Mercurochlorids bei Anwesenheit von *ThB* der *Cl*-Ionenüberschuss vom 6fachen auf das 50fache erhöht wurde, ergaben Adsorptionen von 0·7, ~ 0 und ~ 0%[1]). Also völlige Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen. Die experimentellen Bedingungen bei diesen Fällungen waren derart, dass — wie in der analytischen Chemie immer angestrebt — die Niederschläge sich schnell absetzten und leicht filtrierbar wurden. Bei der Schwerlöslichkeit des Mercurochlorids überwiegt hier bei der Niederschlagsbildung die Häufungsgeschwindigkeit ganz wesentlich die Ordnungsgeschwindigkeit[2]), es handelt sich nicht um grössere Kristalle, sondern um Koagulate etwa in der Art der Schwermetalloxydgele. Die gute Ausflockung geschah durch die entladende Wirkung der Wasserstoffionen, besonders in der Hitze.

Stellt man aber Mercurohalogenidniederschläge unter Bedingungen her, bei denen eine Entladung der ursprünglich vorhandenen kolloiden oberflächenreichen Teilchen nur langsam erfolgt, dann gelingt es auch in diesen Fällen, eine Adsorption der Blei- (und anderer) Ionen wenigstens zu einem gewissen Betrage zu erzwingen. Dies zeigen die folgenden Versuche, bei denen die Fällung des Mercurosalzes bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurde.

Die Tabellen 9 und 10 geben die Resultate einer Reihe von Adsorptionsversuchen an Mercurobromid, 9 bei Abwesenheit, 10 bei Anwesenheit von überschüssiger Salpetersäure. Da bei den genannten Versuchen jedesmal $2 \cdot 10^{-4}$ Mol Mercurosalz aus Mercuronitrat und freier Bromwasserstoffsäure ausgefällt wurden, enthielten alle Lösungen nach der Fällung $2 \cdot 10^{-4}$ Mol freie Salpetersäure. Diese konstante kleine Menge ist in den Tabellen nicht besonders angegeben.

Bei den Versuchen der Tabelle 9 wurde die zur Fällung verwendete Bromwasserstoffsäure gesteigert, derart, dass der Überschuss

[1]) Die Versuche wurden von Dr. Erbacher in unserem Institut ausgeführt.
[2]) F. Haber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55, 1717. 1922.

von Bromionen von $5 \cdot 10^{-3}$ auf $5 \cdot 10^{-2}$ norm. anwuchs. Man beobachtet eine mit zunehmender Bromaufladung zunehmende Adsorption des *ThB*. Im ganzen ist aber die Adsorption des *ThB* gering.

Tabelle 9. Adsorption von *ThB* (Blei) an *HgBr* bei Abwesenheit von überschüssiger HNO_3. Adsorbens: $2 \cdot 10^{-4}$ g mol. *HgBr* in 10 cm³ Gesamtvolumen.

Konzentration der		*ThB* adsorbiert in Proz.
überschüssigen *Br*-Ionen	*H*-Ionen	
0·005 norm.	0·025 norm.	1·0
0·01 „	0·03 „	2·1
0·03 „	0·05 „	8·6
0·05 „	0·07 „	12·0

Tabelle 10 gibt Versuche bei konstantem Bromionenüberschuss von $1 \cdot 10^{-2}$ norm. und ansteigender überschüssiger Salpetersäure von 0·01 auf 0·5 norm. Das Ergebnis zeigt, dass die anfängliche geringe *ThB*-Adsorption in der stärkeren Salpetersäure nach Null abfällt.

Tabelle 10. Adsorption von *ThB* (Blei) an *HgBr* in Anwesenheit von HNO_3. Adsorbens: $2 \cdot 10^{-4}$ g mol. *HgBr* in 10 cm³; *Br*-Überschuss 10^{-2} norm.

HNO_3-Konzentration	*ThB* adsorbiert in Proz.
0·01 norm.	1·5
0·10 „	0·5
0·5 „	nicht nachweisbar

Ganz anders werden die Verhältnisse, wenn man an Stelle des wenig polaren Mercurobromids das stärker polare Silberbromid unter den gleichen Arbeitsbedingungen auf sein Adsorptionsvermögen dem Blei gegenüber untersucht. Die Tabellen 11 und 12 geben die Versuche mit *AgBr* bei Abwesenheit und Anwesenheit überschüssiger Salpetersäure bzw. steigender und konstanter Bromionenkonzentration[1]).

Ein Vergleich der Adsorptionswerte der Tabellen 9 und 11 bzw. 10 und 12 zeigt in überzeugender Weise das unterschiedliche Verhalten der verschieden polaren Gitter in ihrem Adsorptionsvermögen.

[1]) Der Rückgang der Adsorption von *ThB* an Silberhalogeniden durch überschüssige Salpetersäure wurde auch schon von Fajans und v. Beckerath (Z. physikal.Chem. **97**, 478. 1921) beobachtet.

Tabelle 11. Adsorption von *ThB* an *AgBr* bei Abwesenheit von überschüssiger HNO_3. Adsorbens: $2 \cdot 10^{-4}$ g mol. *AgBr* in 10 cm³ Volumen.

Konzentration der		*ThB* adsorbiert in Proz.
überschüssigen *Br'*-Ionen	*H*-Ionen	
0·01 norm.	0·03 norm.	88
0·02 „	0·04 „	95
0·04 „	0·06 „	97
0·06 „	0·08 „	97

Tabelle 12. Adsorption von *ThB* an *AgBr* in Anwesenheit von überschüssiger HNO_3. Adsorbens: $2 \cdot 10^{-4}$ g mol. *AgBr* in 12 cm³ Volumen. *Br'*-Überschuss $8 \cdot 10^{-3}$ norm.

HNO_3-Konzentration	*ThB* adsorbiert in Proz.
0 norm.	85
0·4 „	40
0·17 „	24
0·25 „	19
0·50 „	17
1·0 „	14
1·8 „	10·5

Zusammenfassend lässt sich aus Versuchen mit Mercurosalzen sagen, dass primär auch an diesen Niederschlägen Adsorptionen nach dem Adsorptionssatz statthaben. Die Niederschläge verlieren aber wegen ihrer unpolaren Natur ihre Ladung viel leichter als die analogen Halogensilberniederschläge, so dass eine deutliche Adsorption nur unter besonderen Bedingungen und nur auf kurze Zeit nachweisbar ist. Werden die Versuche so ausgeführt, wie sie bei Fällungen in der analytischen Chemie üblich sind, also unter Erhitzen in stark saurer Lösung, dann wird die Adsorption so schnell rückgängig gemacht, dass sie praktisch nicht mehr nachweisbar ist. Es ist wohl nicht zu verkennen, dass wir in diesen Adsorptionsergebnissen einen deutlichen Unterschied in dem Verhalten stärker polarer und schwächer polarer Stoffe vor uns sehen.

Man kann nun mit Recht fragen, ob sich denn auch das unterhalb 144·6° beständige, schwach polare β-Jodsilber bei Adsorptionsversuchen anders verhält als die polareren Gitter des Chlor- und des Bromsilbers. Hier liegen die Verhältnisse insofern nicht einfach, als

es nicht angängig erscheint, diese drei Halogensilberniederschläge unter so verschiedenen Bedingungen, wie Überschuss von *Cl*-, *Br*- oder *J*-Ionen vorläufig direkt miteinander zu vergleichen.

Zur Klärung dieser Verhältnisse bedarf es eines systematischen Studiums der Ladungsänderungen an den betreffenden Niederschlägen, und die weiteren Versuche, die über die Adsorptionserscheinungen an den drei Silberhalogeniden durchgeführt werden, bewegen sich in dieser Richtung.

3. Adsorption von Radioelementen, die zwar leicht lösliche, aber schwach dissoziierende Verbindungen mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Adsorbens liefern.

Im zweiten Kapitel wurden Angaben gemacht über die Kolloidnatur des Wismuts, und die Tabellen zeigen die ausserordentlich starke Adsorption des in Form von *ThC* verwendeten Wismuts in schwach saurer oder neutraler Lösung. Aber auch bei Versuchen in stark saurer Lösung, wo von einer hydrolytischen Spaltung der Wismutsalze kaum noch die Rede sein kann, wurden trotz der leichten Löslichkeit der Wismuthalogenide sehr starke Adsorptionen des Wismuts an Silber- und Mercurohalogeniden beobachtet.

Als Beispiele seien die Tabellen 13 und 14 wiedergegeben.

Tabelle 13.

Adsorption von *ThC* (Wismut) an $2 \cdot 17^{-4}$ g mol. *AgCl* in 10 cm³

Konzentration der		*ThC* adsorbiert in Proz.
überschüssigen *Cl′*-Ionen	*H*˙-Ionen	
0·78 norm	0·8 norm.	92
0·50 „	0·52 „	96
0·18 „	0·20 „	96
0·08 „	0·10 „	93
0·01 „	0·03 „	89

Tabelle 14.

Adsorption von *ThC* (Wismut) an $2 \cdot 10^{-4}$ g mol. *HgBr* in 10 cm³.

Konzentration der		*ThC* adsorbiert in Proz.
überschüssigen *Br′*-Ionen	*H*˙-Ionen	
0·06 norm.	0·08 norm.	29
0·04 „	0·05 „	30
0·01 „	0·03 „	25
0·005 „	0·015 „	37

Besonders deutlich sieht man diese Adsorption in der Tabelle 13. Selbst in 0·8 norm. *H*-Ionenkonzentration werden noch 92% des vorhandenen *ThC* adsorbiert. Um eine Kolloidadsorption kann es sich hier bei dieser Säurekonzentration nicht mehr handeln, besondere Filtrationsversuche mit *ThC*-Lösungen in den entsprechenden Säurekonzentrationen haben dies bestätigt. Der Grund dieser starken *ThC*-Adsorption liegt in der chemischen Natur des Wismuts. Alle Wismutsalze sind nur wenig dissoziiert, ihre Tendenz, hydrolysierte Einzelionen zu geben, ist sehr klein.

Ohne Zweifel ist dies die Ursache dafür, dass sich das Wismut sehr leicht als undissoziiertes Salz abscheidet, und wenn es einmal abgeschieden ist, nur sehr schwer wieder in Lösung geht. Eingehende Versuche des einen von uns (Imre) über die hier auftretenden interessanten Fragen sollen später im Zusammenhang veröffentlicht werden.

Es ergibt sich hieraus eine Erweiterung des Adsorptionssatzes auf Stoffe, die zwar leicht lösliche, aber wenig dissoziierende Verbindungen bilden[1]).

Fassen wir die in den Kapiteln 1 bis 3 besprochenen experimentellen Ergebnisse zusammen, dann lassen sich die komplizierten Erscheinungen der Adsorption kleiner Substanzmengen an festen Adsorbentien in einem Schema zusammenfassen, das das Verhalten hydrolysierender und nichthydrolysierender Kationen an polaren und unpolaren Gittern einheitlich darstellt.

Durchgeführt wurden die Versuche, wie mehrfach erwähnt, mit kurzlebigen Radioelementen als Adsorptivsubstanzen. Zu den hydrolysierenden Ionen rechnen wir dabei das Blei, Wismut und Polonium, zu den nicht hydrolysierenden vor allem das Thallium und das Radium.

Was hier bei den in äusserster Verdünnung leicht nachweisbaren Radioelementen geprüft ist, gilt, folgerichtig angewandt, natürlich auch für die gewöhnlichen chemischen Elemente und hat daher wohl auch allgemeineres Interesse.

Im Kapitel 4 möchten wir nun zu zeigen versuchen, dass auch die Ergebnisse anderer Forscher auf diesem Gebiete mit den obenskizzierten Ansichten über Adsorptionsvorgänge an Gittern in guter Übereinstimmung stehen.

---

[1]) Siehe auch Fajans und Steiner, loc. cit., S. 309.

Schema für Ionen- und Kolloidadsorption[1]) an polaren und unpolaren Gittern[2]).

I. Adsorption nicht hydrolysierender Ionen an polaren Kristallen (Beispiel: Silberhalogenide).

a) In neutraler Lösung.
1. Ohne Überschuss des fällenden Anions: *nichts.*
2. Bei Überschuss des fällenden Anions: *Ionenadsorption.*

b) In saurer Lösung.
1. Ohne Überschuss des fällenden Anions: *nichts.*
2. Bei Überschuss des fällenden Anions: *Ionenadsorption.*

II. Adsorption hydrolysierender Ionen an polaren Kristallen.

a) In neutraler Lösung.
1. Ohne Überschuss des fällenden Anions: *Kolloidadsorption.*
2. Bei Überschuss des fällenden Anions: *Kolloid- und Ionenadsorption.*

b) In saurer Lösung.
1. Ohne Überschuss des fällenden Anions: *nichts.*
2. Bei Überschuss des fällenden Anions: *Ionenadsorption.*

III. Adsorption nicht hydrolysierender Ionen an unpolaren Kristallen (Beispiel: Mercurohalogenide).

a) In neutraler Lösung.
1. Ohne Überschuss des fällenden Anions: *nichts.*
2. Bei Überschuss des fällenden Anions: *anfängliche, infolge Koagulation schnell zurückgehende Ionenadsorptoin.*

b) In saurer Lösung.
1. Ohne Überschuss des fällenden Anions: *nichts.*
2. Bei Überschuss des fällenden Anions: *schnell zurückgehende Ionenadsorption.*

IV. Adsorption hydrolysierender Ionen an unpolaren Kristallen.

a) In neutraler Lösung.
1. Ohne Überschuss des fällenden Anions: *Kolloidadsorption.*
2. Bei Überschuss des fällenden Anions: *Kolloid- und schnell zurückgehende Ionenadsorption* (*wie bei* III, 2).

b) In saurer Lösung.
1. Ohne Überschuss des fällenden Anions: *nichts.*
2. Bei Überschuss des fällenden Anions: *schnell zurückgehende Ionenadsorption* (*wie bei* III, 2).

---

[1]) In den hier beschriebenen Fällen sind als Ionen immer Kationen zu verstehen. [2]) Die Zusammenstellung soll die Erscheinungsgruppe schematisch darstellen; in Wirklichkeit kommen natürlich verschiedene Abstufungen und Übergänge zwischen den typischen Fällen vor. Insbesondere bezieht sich dies auch auf die Ausdrücke polar und unpolar.

4. Einige Bemerkungen über frühere Versuche anderer Forscher.

Hier interessieren vor allem die Arbeiten von FAJANS und seinen Mitarbeitern über 1. den Einfluss fremder Ionen auf die Farbstoffadsorption von Salzen und 2. die spektrale Sensibilisierung durch adsorbierte Ionen[1]).

Zu 1. Der Einfluss fremder Ionen auf die Farbstoffadsorption an Salzen sei an dem sehr genau bearbeiteten Beispiel des Silberbromids, das das Anion des Natrium-Erythrosinats adsorbiert enthält, diskutiert[2]). Es wurde die Verdrängung des Farbstoffanions durch eine Reihe anderer Anionen geprüft und zwar wurden als Anionen gewählt Br^-, Cl^-, CNS^-, JO_3^-, CO_3^{--}, PO_4^{---}, SO_4^{--}, NO_3^-. Als Resultat ergab sich eine Adsorptionsverdrängung des Farbstoffs durch CNS^-, Br^- und Cl^-. Die übrigen Ionen verdrängten nicht. Hierzu ist folgendes zu sagen. Von den acht untersuchten Anionen zeigen fünf keinerlei Wirkung. Unter diesen befindet sich z. B. das Phosphation, das sich in seiner Schwerlöslichkeit als Silberphosphat kaum vom $AgCl$ unterscheidet, während andererseits das $AgCl$ etwa 20 mal leichter löslich ist als das $AgBr$. Nach der früheren Adsorptionsregel ist es nicht einzusehen, warum das Phosphation nicht auch verdrängen sollte, desgleichen zu einem kleineren Betrage das Jodation, das Carbonation usw. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse zweifellos so, dass die verdrängenden Ionen Rhodan, Br und Cl deshalb das Farbstoffion verdrängen, weil sie Mischkristalle mit dem $AgBr$ bilden und das Gitter weiter aufzubauen suchen, dass dagegen die anderen Ionen, trotz der Schwerlöslichkeit ihrer Silbersalze, nicht verdrängen, weil sie keine Mischkristalle mit dem Silberhalogenid bilden (Bestätigung des Adsorptionssatzes). Im Falle der Br- und Cl-Ionen liegt der Fall von vornherein klar. Dasselbe ist aber auch beim Rhodan der Fall, denn KÜSTER und THIEL[3]) haben nachgewiesen, dass $AgBr$ und $AgCNS$ bei einem Gehalt der Komponenten zwischen 90 und 100% Br^- und 10 und 0% CNS-Ionen Mischkristalle bilden. Die Voraussetzung für die Mischkristallbildung war also im obigen Falle restlos erfüllt.

---

[1]) FAJANS und HASSEL, Z. Elektrochem. **29**, 425. 1923. FAJANS und WOLF, Z. anorgan. Chem. **137**, 221. 1924. H. C. WEIR, Diss. München 1926. STEINER, Z. physikal. Chem. **125**, 275. 1927. FAJANS und STEINER, Z. physikal. Chem. **125**, 307. 1927. [2]) Diss. WEIR. [3]) F. W. KÜSTER und A. THIEL, Z. anorgan. Chem. **33**, 129. 1903.

Eine sehr schöne Bestätigung dieser Auffassung findet sich in der S. 168, Anm. 1 schon erwähnten Arbeit von KRUYT und VAN DER WILLIGEN[1]) „Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden“. Die Verfasser untersuchen den Einfluss einer grossen Reihe von Salzen auf die Stabilität des AgJ-Sols und finden, dass eine Anzahl von Ionen befähigt sind, das Sol zu stabilisieren (peptisieren), ein anderer Teil entläd unter Flockung. Erstere bilden eine elektrische Doppelschicht an den Grenzflächen der AgJ-Kriställchen, und zwar sind dies nach den Verfassern alle diejenigen Ionen, „die in das Raumgitter des AgJ passen“, die also Mischkristalle mit ihm bilden. Diese aufladenden Ionen waren das Cl, Br, J, CN und CNS. Die anderen Ionen bilden keine Mischkristalle mit dem Jodsilber, laden also die einzelnen Kriställchen nicht weiter auf, sondern es tritt Ausflockung ein durch Adsorption der Kationen der Lösung an den Anionen des negativ geladenen Jodsilbers. Die eine Flockung verursachenden Säuren waren Phosphorsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure und Salpeter, säure, also Säuren, deren Anionen nicht in das Gitter des Silberjodids aufgenommen werden. Die Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit unserer Erklärung der FAJANS-WEIRschen Adsorptionsverdrängungen und den Forderungen des Adsorptionssatzes springt in die Augen.

Welches nun die Ursache der eigentlichen Farbstoffadsorption ist, deren Verdrängung durch Ionen bei den eben diskutierten Versuchen studiert worden ist, lässt sich unseres Erachtens noch nicht eindeutig entscheiden (siehe auch nächste Seite). Schon vor einer längeren Reihe von Jahren hat MARC bei seinen eingehenden Untersuchungen über die Kristallisation aus wässerigen Lösungen die Beobachtung gemacht, dass von kristalloiden Stoffen nur solche an Kristallen adsorbiert werden, die mit diesen „feste Lösungen“ (also Mischkristalle) zu bilden vermögen. „Farbstoffe, Kolloide und Semikolloide“, also hochmolekulare Stoffe, werden dagegen weitgehend auch an einem fremden „Kristallnetz“ angelagert[2]). Was MARC mit hochmolekularen, teilweise kolloiden Farbstoffen an $BaCO_3$ und $BaSO_4$ beobachtet hat, kann durchaus auch an den Silberhalogeniden statthaben, an einen Einbau in das Gitter wird dabei niemand denken. Möglicherweise tritt bei den Farbstoffen, die mit dem Silber ungemein schwerlösliche Verbindungen geben, eine Art sekundärer oder in-

[1]) H. R. KRUYT und G. C. VAN DER WILLIGEN, Z. physikal. Chem. **139**, 53. 1928. [2]) R. MARC, Z. physikal. Chem. **79**, 71. 1912. **81**, 641. 1913.

direkter Adsorption an den koagulierenden Halogensilberteilchen ein, etwa in dem Sinne, wie es den EUCKENschen Ansichten über den Potentialverlauf an Grenzflächen entsprechen würde[1]). Ob man bei solchen Adsorptionen besonders schwerlöslicher Verbindungen zu einer Art definierter Grenze der Gültigkeit des Fällungssatzes kommen wird, können nur weitere Versuche entscheiden. Aber auch hier ist an einen Einbau in das Gitter, wenn keine normalen Mischkristalle gebildet werden, nicht zu denken.

Zu 2. Den Einfluss fremder Ionen auf die spektrale Sensibilisierung von Brom- und Chlorsilberniederschlägen untersuchten FAJANS und STEINER[2]) im Anschluss an Versuche von FAJANS und FRANKENBURGER[3]). Sie zeigten, dass eine ähnliche Sensibilisierung wie durch Farbstoffe sich durch die Gegenwart einer Reihe anderer Stoffe, nämlich Ag^+, Tl^+, OH^-, SO_3^-, Phenylpropiolsäureanion und Allylalkohol erzielen lässt. Die Verfasser erklären dies wieder mit der FAJANS-PANETHschen Adsorptionsregel, „nach der solche Stoffe an einem polaren Kristall adsorbiert werden, die mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters eine schwer lösliche oder schwach dissoziierende Verbindung geben“. Schon die Auswahl der von FAJANS und STEINER gewählten Stoffe zeigt, dass es sich hierbei nicht um Erscheinungen handeln kann, die alle die gleiche Ursache haben. Die polare Adsorption des das Gitter weiter aufbauenden Ag^+ ist nicht bestritten. Schon beim Thallium liegen die Verhältnisse ganz anders. Wie wir oben (siehe Tabellen 3 und 4) gezeigt haben, werden Thalloionen an einer neutralen Halogensilberoberfläche, wenn wirklich dafür gesorgt ist, dass überschüssige negative Ladungen an der Oberfläche nicht vorhanden sind, absolut nicht adsorbiert.

Was die Ionen OH^-, SO_3^- und die der Phenylpropiolsäure anbelangt, so ist nicht einzusehen, warum sie adsorbiert werden sollten, wo das viel schwerer lösliche Phosphation gerade nach den Versuchen aus dem FAJANSschen Institut nicht adsorbiert wird. Es bleibt schliesslich der elektrisch neutrale ungesättigte Allylalkohol, für den eine Anreicherung an der Grenzfläche Lösung—Silberbromid etwa aus demselben Grunde für naheliegend erachtet wird, wie die Anreicherung oberflächenaktiver Alkohole an Grenzflächen Lösung—Luft nach dem

[1]) EUCKEN, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 375. 1928. [2]) FAJANS und STEINER, loc. cit. W. STEINER, loc. cit. [3]) FAJANS und FRANKENBURGER, Z. Physik **105**, 255. 1923.

GIBBschen Satze. Mit der Adsorptionsregel hat diese Erscheinung nichts mehr zu tun.

Zum Schluss sei noch kurz auf eine ausführliche Untersuchung von ESCHER-DESRIVIÈRES[1]) über die chemischen Eigenschaften des Poloniums hingewiesen, in der dieser Verfasser bei Versuchen über die Fällung und Adsorption des Poloniums teilweise zu ganz ähnlichen Schlüssen kommt, die in dem Fällungs- und Adsorptionssatz ausgesprochen sind. Auch ESCHER unterscheidet zwischen der Fällung des Poloniums, wenn es in das Gitter eines Niederschlags eingebaut wird, und seiner Adsorption an der Oberfläche. Der prinzipielle Unterschied in dem Verhalten des einfachen Poloniumions und dem des Poloniumkolloids, der ja gerade in der Chemie des Poloniums eine grosse Rolle spielt, wird allerdings nicht ausgesprochen. Dadurch ergibt sich bei ESCHER-DESRIVIÈRES die Möglichkeit, dass ein und dieselbe Substanz von einem Niederschlage teilweise als Mischkristall eingebaut, teilweise durch Oberflächenadsorption mitgerissen werden kann. Nach unserer Auffassung ist im allgemeinen nur das eine oder das andere möglich. Bildet ein Ion mit einem Gitter Mischkristalle, dann kann von einer eigentlichen Adsorption nicht mehr die Rede sein. Gleichzeitiger Einbau und gleichzeitige Adsorption, etwa eines Radioelements, kann nur in dem Falle eintreten, wo das Radioelement, wie dies im Falle des Poloniums häufig erfüllt ist, teils als elementares Ion, teils als Kolloidteilchen vorliegt. Der ionisierte Anteil kann dann nach dem Fällungssatz gefällt, der kolloide Anteil adsorbiert werden. Gerade im Falle des leicht hydrolysierenden Poloniums ist es wichtig, sich den Unterschied zwischen Kolloidadsorption und Ionenadsorption immer vor Augen zu halten. Die in der Literatur sich immer wieder findende Beobachtung, dass Polonium sich überall absetzt und dann schwer wieder zu entfernen ist, steht mit den kolloiden Eigenschaften dieses Elements in bester Übereinstimmung.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Richtigkeit des von dem einen von uns aufgestellten Adsorptionssatzes gegenüber der früheren Adsorptionsregel (PANETH-FAJANS) wird an der Adsorption von Thallo- und Bleiionen an Silberhalogeniden und Mercurohalogeniden in stark saurer, schwach saurer und neutraler Lösung erneut bewiesen.

---

[1]) J. ESCHER-DESRIVIÈRES, Ann. Chim. 5, 251. 1926.

2. Hierbei ergeben sich typische Unterschiede zwischen der Adsorption nicht hydrolysierender Ionen und hydrolysierender Ionen, welch letztere in schwach saurer bzw. neutraler Lösung als „Kolloide" vorliegen.

3. Durch Vergleich des Adsorptionsmechanismus von Silberhalogeniden und Mercurohalogeniden, adsorbierten Ionen gegenüber, ergibt sich eine Unterscheidung in dem Verhalten stärker polarer und schwächer polarer Gitter.

4. Durch Adsorptionsversuche mit den schwach dissoziierenden Wismutionen ergibt sich eine Erweiterung des Adsorptionssatzes in der Richtung leicht löslicher Verbindungen.

5. In einem allgemeinen Adsorptionsschema (S. 181) werden die Ergebnisse über Ionenadsorption und Kolloidadsorption an polaren und unpolaren Gittern übersichtlich zusammengestellt.

6. Durch Eingehen auf eine Anzahl Arbeiten anderer Forscher wird gezeigt, dass auch die Ergebnisse dieser Forscher mit den hier vorgebrachten Ansichten in guter Übereinstimmung stehen.

Zur Frage der Struktur von Kristallhydraten.

Von

A. Kapustinsky[1]).

(Aus dem thermischen Laboratorium von Prof. E. V. Britzke, Institut für angewandte Mineralogie und Metallurgie der Nichteisenmetalle, Moskau.)

(Eingegangen am 25. 7. 29.)

Vom Gesichtspunkte der elektrostatischen Theorie des Aufbaues von Komplexverbindungen sind Strukturen von Kristallhydraten mit ungerader Zahl von Wassermolekülen vorgeschlagen worden. Die hier vorgeschlagenen Strukturen beruhen auf den neusten Arbeiten über die Struktur des Wassers und beleuchten die charakteristischen Merkmale der Wassereffekte von Kristallhydraten.

Die Koordinationstheorie ermöglichte es, die Struktur von Kristallhydraten als solche von Molekularverbindungen aufzufassen. Die Arbeiten von Schottky[2]), G. Hüttig[3]), M. Lembert[4]) und insbesondere die jetzt allgemein anerkannte Theorie von Kossel-Fajans, die in bezug auf komplexe Hydrate von Magnus[5]) erweitert wurde, bereicherten unsere Kenntnisse über die Komplexverbindungen im allgemeinen und insbesondere über ihre Bildung vom Gesichtspunkte der elektrostatischen Affinitätstheorie. Diese Arbeiten liessen Zweifel auftauchen über die Existenzmöglichkeit von Komplexen mit einer ungeraden Zahl von Wassermolekülen. Lembert ist der Meinung, dass in ähnlichen Hydraten ein Wassermolekül entweder mit dem Kation oder mit dem Anion, während Rhodes[6]) behauptet, dass es immer mit dem Anion gebunden ist. Wir haben die Absicht zu beweisen, dass vom Standpunkte der modernen Affinitätstheorie eine rationellere Deutung der Struktur von Kristallhydraten möglich ist, die zugleich im Einklang mit der klassischen Theorie von Werner steht.

Die Wärmeeffekte.

Julius Thomson machte aufmerksam auf die Unterschiede in der Wärmetönung bei Anlagerung der ersten und der übrigen Wassermoleküle bei der Hydratation von manchen anhydrischen Salzen. Diese Erscheinung besitzt keinen allgemeinen Charakter. Die Prüfung

---

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von E. Kronmann. [2]) H. Schottky, Z. physikal. Chem. **64**, 416. 1908. [3]) G. Hüttig, Z. anorgan. Chem. **114**, 24. 1920. [4]) M. Lembert, Z. physikal. Chem. **104**, 101. 1923. [5]) A. Magnus, Z. anorgan. Chem. **124**, 289. 1922. [6]) Rhodes, Chem. News 1921, S. 85.

der Wärmeeffekte von $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CaSO_4$ und $BaCl_2$ zeigt, dass im Falle der ersten beiden Salze das erste Wassermolekül mit einer bedeutenden Wärmebildung angelagert wird (fast die doppelte Wärmemenge der Anlagerung eines jeden der nächsten Wassermoleküle), während für die beiden letzten Salze die Wärmetönung der Anlagerung beider Kristallwassermoleküle ungefähr gleich ist.

Tabelle 1[1]).

Salzformel	Hydratationsformel in kcal	Salzformel	Hydratationswärme in kcal	Salzformel	Hydratationswärme in kcal
$MgSO_4 \cdot H_2O$	6·98	$ZnSO_4 \cdot H_2O$	8·48	$CaSO_4 \cdot H_2O$	1·62
$MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$	15·95	$ZnSO_4 \cdot 6\,H_2O$	19·27	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$	3·92
$MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	20·28	$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	22·09	$BaCl_2 \cdot H_2O$	3·61
$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	23·98			$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$	7·12

Die angeführten Verbindungen sind Vertreter der zwei Hauptsalztypen. Es würde keine Schwierigkeiten bereiten, noch weitere Beispiele anzuführen. Ein bedeutend umfangreicheres Material ergibt aber die Betrachtung der Wärmekapazitäten. Infolge der Addivität der Wärmekapazitäten finden wir hier eine weit mehr allgemeine Forschungsmethode. Fernerhin besteht hier die Möglichkeit, die Anwendbarkeit des Gesetzes von Kopp an Kristallhydraten zu prüfen.

Schottky[2]), der die Affinität von $CuSO_4$ und $BaCl_2$ Wasser gegenüber untersuchte, bestimmte auch die Wärmekapazität verschiedener Hydrate von $CuSO_4$ und stellte fest, dass, während das erste Wassermolekül die Kapazität von 6·99 pro Mol ergibt, die weiteren die untereinander ungefähr gleichen Werte, im Durchschnitt 9·29, ergeben. Diese letztere Zahl entspricht der nach der Formel von Nernst für die Versuchstemperatur extrapolierten Wärmekapazität vom Eis.

Analog den Hydratationswärmen ist zu erwarten, dass die Tatsache der Ungleichwertigkeit des ersten Wassermoleküls und der darauf folgenden einen mehr allgemeinen Charakter besitzt. In der Tat sind in denjenigen Fällen, wo die Hydratationswärmen aller Wassermoleküle gleich sind, auch ihre Wärmekapazitäten gleich; hier ist man berechtigt, das Gesetz von Kopp anzuwenden. Falls aber die Hydrata-

[1]) Diese und die folgenden Angaben über die Wärmetönung sind Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen entnommen. [2]) Schottky, loc. cit.

tionswärme des ersten Wassermoleküls einen besonderen Effekt aufweist und wir dasselbe auch an der Wärmekapazität beobachten können, so kann das Gesetz von KOPP nicht mehr angewandt werden, denn dann nähern sich die experimentellen Versuchsdaten nachstehender Formel

$$C = c + 6{\cdot}64 + (n - 1) \cdot 9{\cdot}2, \tag{A}$$

in der C und c die molaren Wärmekapazitäten des Kristallhydrats und des anhydrischen Salzes, 6·64 die (mittlere) Wärmekapazität des ersten Wassermoleküls, 9·2 die Wärmekapazität vom Eis für die (mittlere) Versuchstemperatur und n die Zahl der Wassermoleküle im Kristallhydrat bedeuten. Die nachstehend wiedergegebene Tabelle 2 bezieht sich auf Kristallhydrate, die einen besonderen Effekt für das erste Wassermolekül aufweisen, Tabelle 3 dagegen auf Kristallhydrate mit gleichwertigen Wassermolekülen.

Die thermischen Daten zeigen also, dass das erste Wassermolekül in einer Reihe von Verbindungen auf irgendeine besondere Art gebunden ist. Das Wasser kann nicht als solches vorliegen, da es in Kristallhydraten, d. h. festen Körpern, in Form von Eis existieren müsste. Es kann aber auch nicht in der Form von Eis vorliegen, da dieses eine solche Wärmekapazität nur bei der Temperatur von 160° (!)

Tabelle 2.

Kristallhydrate	Molekularwärme		
	berechnet		gefunden
	nach KOPP	nach Formel (A)	
$MgSO_4$ anh. 27·1			
$MgSO_4$ H_2O	36·20	33·74	33·21
$MgSO_4$ $6\,H_2O$	81·70	79·74	79·66
$MgSO_4$ $7\,H_2O$	90·80	88·94	88·97
$CuSO_4$ anh. 24·09			
$CuSO_4$ H_2O	33·19	30·73	31·28
$CuSO_4$ $3\,H_2O$	51·39	49·13	49·00
$CuSO_4$ $5\,H_2O$	69·59	67·53	67·17
$ZnSO_4$ anh. 28·10			
$ZnSO_4$ H_2O	37·20	34·74	34·73
$ZnSO_4$ $6\,H_2O$	82·70	80·74	80·75
$ZnSO_4$ $7\,H_2O$	91·80	89·94	93·66
MgO anh. 10·77			
MgO H_2O (Brucit) .	19·87	17·41	18·20
Al_2F_6 anh. 38·60			
Al_2F_6 $7\,H_2O$	102·30	100·44	100·70

Tabelle 3.

Kristallhydrate	Molekularwärme		
	berechnet		gefunden
	nach Kopp	nach Formel (A)	
$BaCl_2$ anh. 18·66			
$BaCl_2$ H_2O	27·76	25·30	28·02
$BaCl_2$ H_2O	36·86	34·50	36·84
$CaCl_2$ anh. 18·22			
$CaCl_2$ $6H_2O$	72·80	70·84	75·60
$CaSO_4$ anh. 24·53			
$CaSO_4$ $2H_2O$	42·73	40·37	43·70
CaO anh. 10·66			
CaO H_2O	19·76	17·30	21·38

unter Null aufweist, wie es die Nernstsche Formel zeigt. Dieses so fest gebundene Wasser (z. B. bei $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ entweichen sechs Wassermoleküle schon unter 100°, das letzte aber erst bei Rotglut) scheint ohne Zweifel in dem Salzmolekül konstitutionell gebunden zu sein. Um sich klar zu werden, auf welche Weise dies geschieht, muss zu der Frage der Hydratationsursachen im allgemeinen zurückgegriffen werden.

Die Ionenradien und die Bildung von Kristallhydraten.

Der Dipolcharakter des Wassermoleküls kann gegenwärtig als zweifelsfrei festgestellt gelten (vgl. die Arbeit von Pennycuick in J. physic. Chem. 1681. 1928). Infolge der Gegenwirkung des Wasserdipols mit dem in Lösung befindlichen Metallion bildet sich ein Solvat, wobei, wie es gemäss der Theorie von Kossel-Fajans zu erwarten ist, diese Gegenwirkung durch die Ladung und den Radius des Ions bedingt ist. Demzufolge ist bei Ionen mit grossem Radius und kleiner Ladung (*K*, *Na*, *Rb*, *Cs*) die Bildung von Kristallhydraten schwach ausgeprägt, demgegenüber zersetzen Ionen mit kleinem Radius und grosser Ladung (*Al*, *P*) bereits Wasser, indem sie *O* anziehen und *H* abstossen. Es besteht die Möglichkeit, diese Kräfte genauer zu charakterisieren. Das Metallion besitzt eine bestimmte elektrische Ladung, die durch die auf seiner Oberfläche befindlichen valenten Elektronen bedingt ist. Die Zahl der valenten Elektronen beträgt für ein Ion immer acht, wobei die Elektronen im Raume derart gleichmässig und symmetrisch verteilt sind, dass die Oberfläche des Ions mit grosser

Annäherung als eine Kugelfläche betrachtet werden kann. Da aber die in Å ausgedrückten Ionenradien bekannt sind und die Ionenladung 96540 Coulomb mal Wertigkeit gleich ist, besteht die Möglichkeit, die Ladungsdichte in Coulomb/Å² zu berechnen, und auf diesem Wege zu einer Vorstellung über die Anziehungsintensität zwischen dem Wasserdipol und den verschiedenen Ionen zu gelangen. Die Ladungsdichte kann nach folgender Formel berechnet werden

$$\Delta = \frac{K \cdot 96540}{N \cdot 4\pi r^2}, \tag{B}$$

in der K die Wertigkeit, 96540 die Ladung eines Grammions in Coulomb, N die AVOGRADOsche Zahl und r den Ionradius in Å bezeichnet. In der nachstehend wiedergegebenen Tabelle 4 sind die Ladungen und Ionenradien verschiedener Ionen zusammengestellt, wobei alle Radien mit Hilfe desselben Verfahrens (Messen der Kristallstruktur) berechnet und vorläufig nur einer vergleichenden, nicht aber einer absoluten Charakteristik dienen können.

Tabelle 4[1]).

Ion	*Cs*	*Rb*	*K*	*Li*	*Na*	*Ba*	*Sr*	*Ca*
Ionenradien in Å . . .	1·98	1·66	1·55	1·34	1·25	1·56	1·42	1·25
Ladungsdichten in Coulomb/Å² · 10⁻²¹. .	3·23	4·60	5·28	6·96	8·11	10·42	12·57	16·23

Ion	*Mn*	*Mg*	*Ni*	*La*	*Zn*	*Cu*	*Al*
Ionenradien in Å . . .	0·98	0·90	0·88	1·004	0·76	0·65	0·398
Ladungsdichten in Coulomb/Å² · 10⁻²¹. .	26·40	31·30	32·74	38·04	43·90	60·02	240·09

Während die Ladungsdichten von K, Na, Rb, Li, Cs nicht für die gegenseitige Anziehung mit dem Wasserdipol und die Kristallhydratbildung ausreichen, besitzen solche Ionen, wie Al, eine derartig grosse Ladungsdichte, dass bereits die Kräfte der Anziehung von O^{--} an das Kation und der Abstossung von H^+ von ihm bedeutende Hydrolyse herbeiführen.

[1]) Die Radien sind den Arbeiten von DAVEY, Physical Review **19**, 248. 1921 entnommen, mit Ausnahme von *Li* und *Mn*, die in der Arbeit von SAHA, Nature **107**, 682. 1921 angegeben sind und von *Al* und *La*, die von GRIMM und WOLFF, Z. physikal. Chem. **119**, 254. 1926 nicht mehr aus der Kristallstruktur, sondern auf Grund der Zersetzungsspannung berechnet wurden.

Besonders interessant vom Standpunkte der Theorie der Kristallhydrate stellen naturgemäss die Ionen derartiger zweiwertiger Metalle dar, wie *Fe*, *Co*, *Ni*, *Mn*, *Mg*, *Zn*, *Cu*, die gut ausgebildete Kristallhydrate aufweisen, was die Ladungsdichte aber anbetrifft, eine Mittelstellung zwischen den beiden geschilderten Gruppen einnehmen. Sie bilden Kristallhydrate mit ungerader Zahl der Wassermoleküle.

Aus der Zusammenstellung der Wärmeeffekte und der Ladungsdichten einerseits und der von Hüttig und Lembert (aus geometrischen Vorstellungen) angegebenen geringen Wahrscheinlichkeiten der Existenz von ungeraden Hydraten anderseits, folgt ganz zweifellos, dass in ähnlichen Kristallhydraten das erste Wassermolekül konstitutionell gebunden ist.

Die Ladungsdichte derartiger Ionen reicht im allgemeinen nicht für eine hydrolytische Spaltung aus. Das erste Wassermolekül aber, das in ein bedeutendes elektrisches Feld gelangt, unterliegt einem Zerfalle, indem sich *OH* an das Kation bindet und dadurch die Ladungsdichte auf der Ionenfläche derartig schwächt, dass die folgenden Wasserdipole als solche an die Kationen angezogen werden, während das Wasserstoffion vom Anion angezogen wird. Eine solche Deutung, die ich auf elektrostatische Vorstellungen stützt, widerspricht nicht der klassischen Koordinationstheorie, sondern stimmt mit ihr ganz überein. In einer der früheren Auflagen (3. Aufl.) der „Neueren Anschauungen" hielt es Werner für möglich, derartigen Kristallhydraten die Formel $[Mg(H_2O)_6]\vdots\begin{matrix}OH\\ \\HSO_4\end{matrix}$ zuzueignen, während die Bindung von *OH* und *H* durch Nebenvalenzen aufrecht erhalten wird, was uns überflüssig erscheint.

Eine solche elektrostatische Theorie des Prozesses gibt uns die Möglichkeit, eine Reihe von Tatsachen zu erklären, die auf anderem Wege nicht zu deuten sind. Die Abwesenheit von Hydratwasser im $BaSO_4$, die Tatsache, dass $CaSO_4$ nur $2H_2O$ bindet, wobei es keinen besonderen Effekt für das erste Wassermolekül aufweist, dass $BaCl_2$ nur $2H_2O$ bindet, $CaCl_2$ aber 6, dass *Mg*, *Cu*, *Zn*, *Fe*, *Mn*, *La*, *Ni* in eine Gruppe geraten und Hydrate mit ungerader Zahl von Wassermolekülen bildetn — dies alles wird verständlich.

Dies entspricht der Tatsache, dass zweiwertige Metalle, die in bezug auf ihre elektrischen Ladungen gleich sind, verschiedene Ladungsdichten aufweisen, die durch die verschiedenen Grössen der

Ionenradien bedingt sind. Die Ladungsdichten von *Mg*, *Cu*, *Ni*, *Zn*, *Fe*, *Mn* sind beinahe gleich und schwanken in den Grenzen zwischen 25 und 60 Coulomb/$Å^2 \cdot 10^{-21}$. In diesen Grenzen haben wir vorzügliche Kristallhydrate; Kristallhydrate mit ungerader Zahl von Wassermolekülen, wobei das erste Wassermolekül sich durch seinen thermischen Effekt ganz besonders auszeichnet. Hierher gehört auch das $La^{+++}(\Delta = 37{\cdot}38 \cdot 10^{-21})$.

Einwertige Ionen, die bekanntlich Kristallhydrate nur schwierig bilden können (Natriumsalze, die viele Hydrate aufweisen, bilden diese anscheinlich auf Kosten des Anions; hier bestehen schon bedeutend kompliziertere Beziehungen), haben eine Ladungsdichte in den Grenzen bis zu 10 Coulomb/$Å^2 \cdot 10^{-21}$.

Die Ladungsdichte von *Ca* (15·95) ist kleiner als die von *Fe*, *Cu*, *Ni*, *Mg*, *Mn*, *Zn*, die von *Ba* noch kleiner (10·24). Aus diesem Grunde bildet $BaSO_4$ keine Hydrate und $CaSO_4$ ein solches mit nur $2H_2O$, welche keinen besondern Effekt für das erste Wassermolekül aufweist. Aus demselben Grunde bindet $BaCl_2$ nur $2H_2O$ und $CaCl_2$—$6H_2O$.

Der weitere Ausbau des Problems scheitert an den mangelnden genauen Daten über die Ionenradien. Aus demselben Grunde macht auch das Problem der Hydratation von Anionen Schwierigkeiten; im allgemeinen aber scheint es, dass die Hydratation der Anionen in denjenigen Fällen stattfinden kann, in denen ihre Ladungsdichten grösser als die der Kationen sind. Dass hier keine grundsätzlichen Schwierigkeiten auftauchen können, ist leicht an dem Beispiel vom Natriumcarbonat zu beweisen: Na_2CO_3 bindet das erste Wassermolekül mit einem grösseren Effekt als die folgenden (erstes H_2O 3·4 cal, die folgenden H_2O je 2·2). Infolgedessen halten wir das erste Wasser für derart gebunden, dass die negative Hydroxylgruppe sich mit dem positiven Kohlenstoffion zusammenzieht, das H^+ aber mit dem negativen Sauerstoffion in CO_3^{--}. Das Monohydrat entspricht von diesem Standpunkte aus der Orthokohlensäure, die den Organikern in Form ihrer Esterderivate gut bekannt ist:

$$\begin{matrix} HO & & O-Na \\ & C & \\ HO & & O-Na. \end{matrix}$$

Die Struktur der Kristallhydrate.

Sowohl die obigen Betrachtungen wie auch die Arbeiten von PENNYCUICK über die Struktur des Wassers veranlassen, die von RHODES

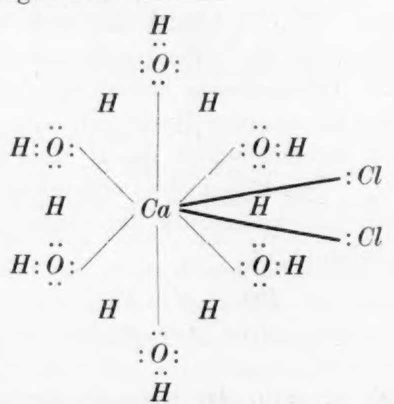
angegebenen Strukturen von Kristallhydraten im allgemeinen umzugestalten und, insbesondere für die Hydrate mit ungerader Zahl der Wassermoleküle, andere Strukturen vorzuschlagen.

A. Gerade Zahl der Wassermoleküle.

Es genügt hier anzugeben, dass das Kation sich mit einem benzolähnlichen Wasserkern bindet, der dem Eismolekül entspricht, wobei die Bindung zwischen den O-Atomen keine direkte ist, sondern durch H^+ vermittelt wird, wobei Me^+ im Zentrum des Kräftefeldes bleibt, das von den Sauerstoffatomen dieses Moleküls ausgeht, infolge der freien Elektronenpaare, die in das Innere des Moleküls gerichtet sind. Da das Wasser nach PENNYCUICK die Struktur

```
              H
             ..
            :O:
             ..
         H   |   H
  ..                 ..
H:O: \       |     / :O:H
  ..    \        /    ..
  H        \  /       H
  ..       /  \       ..
H:O: /       |     \ :O:H
  ..                 ..
         H   |   H
             ..
            :O:
             ..
              H
```

hat, kann beispielsweise die Struktur des Kristallhydrats $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ folgendermassen ausgedrückt werden:



oder nach einem vereinfachten Schema[1]):

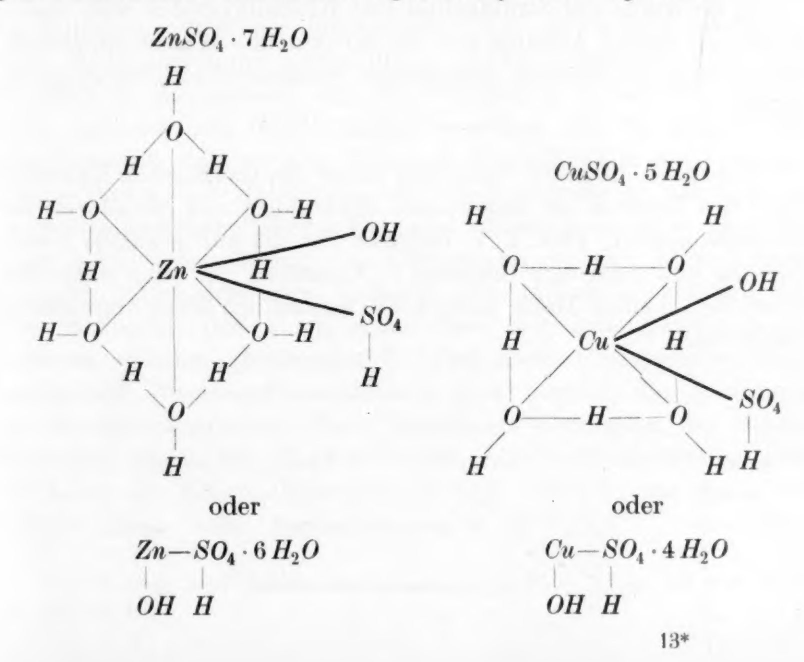
[1]) Die Striche bedeuten keine Valenzen, sondern die Bindungsart.

```
            H
            |
            O
          /   \
         H     H
        /       \
    H—O          O—H
      |           |  ——Cl
      H     Ca <  H
      |           |  ——Cl
    H—O          O—H
        \       /
         H     H
          \   /
            O
            |
            H
```

Die Kristallhydrate vom Typus $MeX \,.\, 2H_2O$, $MeX \,.\, 4H_2O$, $MeX \,.\, 8H_2O$ und $MeX \,.\, 12H_2O$ können anscheinend auf dieselbe Art gezeichnet werden.

B. Ungerade Zahl von Wassermolekülen.

Als Beispiele haben wir hier die Sulfate von *Cu* und *Zn* gewählt; ganz ähnlich sind auch andere ungerade Hydrate aufgebaut.



Zusammenfassung.

1. Die Wärmekapazität von Kristallhydraten von Salzen, in denen dem Kation geringe Ladungsdichte eigen ist (bis ungefähr 25 Coulomb/$Å^2 \cdot 10^{-21}$, d. h. *K, Na, Rb, Li, Cs, Ca, Ba*), kann auf Grund des Gesetzes von KOPP berechnet werden.

Im übrigen kann in manchen Fällen der Einfluss des Anions, der vorläufig nicht berechnet werden kann, Komplikationen mit sich bringen.

Die Wärmekapazität von Kristallhydraten von Salzen, in denen das Kation grössere Ladungsdichte hat (über 25 Coulomb/$Å^2 \cdot 10^{-21}$, d. h. *Cu, Zn, Mg, La, Fe, Ni*), kann nach folgender Formel (vgl. Text) berechnet werden: $C = c + 6{\cdot}64 + 9{\cdot}2(n-1)$.

2. Der Vergleich der thermischen Effekte und der Ladungsdichten bringt die Annahme nahe, dass in Kristallhydraten der Salze von *Zn, Mg, Mn, Cu, La, Fe, Ni* das erste Kristallwassermolekül konstitutionell gebunden ist; hierbei verbindet sich die Hydroxylgruppe mit dem Metall und der Wasserstoff mit dem Anion, was sowohl mit der Theorie von WERNER, wie auch mit der elktrostatischen Theorie der chemischen Affinität übereinstimmt. Diese Auffassung erklärt eine Reihe bekannter Tatsachen.

3. Es wurde ein Strukturbild von Kristallhydraten vom Standpunkte der letzten Arbeiten über die Struktur des Wassers aufgestellt, das von den von RHODES angegebenen Strukturbildern ein wenig abweicht.

Indem ich an dieser Stelle dem Leiter des thermischen Laboratoriums des Instituts für angewandte Mineralogie und Metallurgie der Nichteisenmetalle, Prof. E. V. BRITZKE, für die mir gewährte Unterstützung und auch dem Genossen S. KAMETZKY für seine wertvollen Ratschläge meinen Dank ausspreche, komme ich einer angenehmen Pflicht nach.

Über die Änderung der optischen Absorption im sichtbaren und ultravioletten Gebiet bei Aggregationsvorgängen in alkalischen und sauren Lösungen amphoterer Oxydhydrate.

Von

Gerhart Jander und Theodor Aden.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 8. 29.)

Wenn in den Alkalisalzlösungen gewisser schwacher anorganischer Säuren durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration eine Aggregation zu höher molekularen Polyanionen stattfindet, dann tritt parallel dem Fortschritt dieser Aggregation eine Verschiebung des Absorptionsbeginns für Licht nach den längeren Wellen hin ein. Gleichzeitig flachen sich etwa vorhandene Maxima und Minima der Absorptionskurve, durch welche sich die Lichtabsorption der stärker alkalischen Lösung des amphoteren Oxydhydrats wiedergeben lässt, nicht unwesentlich ab.

1. Allgemeines.

Einige vorhergehende Mitteilungen[1]) befassten sich mit den Vorgängen, welche in den wässerigen Lösungen von Alkalistannaten und Alkaliwolframaten stattfinden, wenn man ihre Wasserstoffionenkonzentration allmählich durch Zugabe von verdünnten Säuren erhöht. Schliesslich fallen hierbei die in der chemischen Literatur unter den Namen „Zinnsäuren" und „Wolframsäuren" bekannten, voluminösen, gallertartigen Oxydhydratniederschläge aus. Es konnte aber gezeigt werden, dass vor dem Beginn der Ausfällung in den Lösungen Aggregationen der Säurereste zu höhermolekularen Anionen, zu „Isopolysäureanionen", bemerkbar sind. Ähnlich wie beim Ansäuern einer Alkalichromatlösung das Chromation in das Dichromation übergeht, bildet sich beim Ansäuern einer Alkalistannatlösung aus dem Stannation das Anion einer unter bestimmten Bedingungen durchaus stabilen „Dizinnsäure". Erst nach Überschreiten einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration beginnt die Ausfällung des Zinndioxydhydrates. Beim langsamen Verringern der infolge Hydrolyse alkalischen Reaktion einer Alkaliwolframatlösung geht das Anion der Monowolframsäure $(WoO_4)^{--}$ über in das Anion der stabilen Hexa- oder Parawolframsäure $(HW_6O_{21})^{---}$, ohne dass

---

[1]) G. Jander und Mitarbeiter, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **177**, 345. 1929. **180**, 129. 1929.

Zwischenglieder wie die Anionen einer Di- oder Triwolframsäure als stabile Verbindungen dabei in Erscheinung treten.

Eine Schwierigkeit liegt darin, beim Ansäuern von Salzlösungen der genannten Art das Zusammentreten der im stärker alkalischen Gebiet meist einfach molekular vorliegenden Säurereste zu den Anionen der höher molekularen Komplexsäuren überhaupt zu erkennen. Auf drei verschiedenen Wegen jedoch kann man Anhaltspunkte für eine etwa eintretende Aggregation der Säurereste und den Grad derselben gewinnen.

1. Die analytische Untersuchung von einwandfrei kristallisierenden salzartigen Verbindungen, welche sich aus Lösungen bestimmter Wasserstoffionenkonzentration erhalten lassen, kann Aussagen ermöglichen. Die genaue Bestimmung des Verhältnisses von Basenoxyd zu Säureoxyd gestattet mitunter Schlüsse bezüglich des — wenigstens minimalen — Aggregationsgrades vom komplexen Säureanion. So lassen sich z. B. aus Alkaliwolframatlösungen bestimmter Acidität Polywolframate der Zusammensetzung $Alk_5HW_6O_{21} \cdot aq$ vorzüglich kristallisierend darstellen.

2. Wegen der mannigfachen Dissoziations- und Hydrolysemöglichkeiten und der damit verbundenen unübersichtlichen Teilchenzahl in den Lösungen können in Fällen der vorliegenden Art die üblichen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung durch Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung kaum mit Erfolg angewendet werden. Anhaltspunkte für die Molekulargewichte dieser in Lösungen bestimmter Wasserstoffionenkonzentration in ganz bestimmter Weise aggregierten Säurereste

$$6\,WoO_4^{--} + 7\,H^+ \rightleftarrows (HW_6O_{21})^{-----} + 3\,H_2O$$

lassen sich aber durch die experimentelle Bestimmung der speziellen Diffusionskoeffizienten eben dieser Anionen gewinnen. Nach der empirischen Beziehung[1]) $D_1 \cdot \sqrt{M_1} = D_2 \cdot \sqrt{M_2}$, welche man unter gewissen Bedingungen[2]) — nämlich wenn man die Diffusion in Lösungen mit hinreichend überschüssigem, fremdem Elektrolyt hat erfolgen lassen — auch auf Ionen anwenden kann, lässt sich das Molekulargewicht M_2 des etwa aggregierten Säurerestes finden, wenn man das Molekulargewicht M_1 eines vergleichbaren Säurerestes kennt, und seinen speziellen Diffusionskoeffizienten D_1 experimentell in ähnlicher

[1]) Riecke, Z. physikal. Chem. **6**, 564. 1890. W. Nernst, Theoretische Chemie, 10. Aufl., S. 488. 1921. Herzog, Biochem. Ztschr. **11**, 172. 1908. Z. Elektrochem. **16**, 1003. 1910. [2]) Abegg und Bose, Z. physikal. Chem. **30**, 545. 1899.

Weise ermittelt hat[1]) wie den Diffusionskoeffizienten D_2 des Säurerestes mit der zunächst noch unbekannten Molekulargrösse.

3. Ein weiteres Verfahren, welches Einblicke geben kann in die Vorgänge, die sich bei langsam gesteigerter Wasserstoffionenkonzentration in Alkalisalzlösungen gewisser schwacher, anorganischer Säuren vor dem Auftreten der Niederschlagsbildungen abspielen, ist die Aufnahme der optischen Absorption im sichtbaren und ultravioletten Teile des Spektrums. Copaux[2]) hat beobachtet, dass sich die Salze der Heteropolysäuren, deren hochmolekulare, komplexe Anionen aus zwei verschiedenartigen sauerstoffhaltigen Säureresten bestehen, durch ein starkes Lichtabsorptionsvermögen im Ultraviolett auszeichnen. Hierdurch unterscheiden sie sich also vielfach von den Alkalisalzen der Einzelsäuren, welche in der Heteropolyverbindung zu dem komplexen Anion zusammengetreten sind. Diesen Befund konnten wir vollauf bestätigen. Darüber hinaus konnte folgende Regelmässigkeit festgestellt werden: Findet in den Alkalisalzlösungen gewisser schwacher anorganischer Säuren bei steigender Wasserstoffionenkonzentration eine Aggregation zu höhermolekularen Anionen statt, dann tritt entsprechend dem Fortschritt dieser Aggregation eine Verschiebung der Absorptionsgrenze für Licht nach den längeren Wellen hin ein. Gleichzeitig flachen sich etwa vorhandene Maxima und Minima der Absorptionskurve, durch welche sich die Lichtabsorption der stärker alkalischen Lösung des amphoteren Oxydhydrates wiedergeben lässt, nicht unwesentlich ab. In einigen Fällen, z. B. bei den Chromat-Dichromatlösungen und den Alkalivanadinat-Polyvanadinatlösungen spielt sich der geschilderte Vorgang im sichtbaren und ultravioletten Gebiete des Spektrums ab, in zahlreichen anderen Fällen ganz im Ultravioletten. Diese zunächst an bekannten Beispielen ausnahmslos festgestellte Erscheinung kann nun dazu benutzt werden, um bei der Untersuchung unbekannter Lösungen der angedeuteten Art Schlüsse auf Aggregationsvorgänge zu ziehen oder in Verbindung mit den anderen eingangs angeführten Methoden zu erhärten.

---

[1]) Die praktische Durchführung und Auswertung solcher hierher gehörender Diffusionsversuche ist von G. Jander und H. Schulz beschrieben: Kolloid-Ztschr., Zsigmondy-Festschrift, Erg.-Bd. **36**, 113. 1925. Ferner von G. Jander und Mitarbeitern, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **158**, 331. 1926 und loc. cit. [2]) Copaux, Ann. Chim. Phys. (8) **26**, 33, Anm. 1. 1912. C. r. **156**, 1771. 1913. Bull. Soc. chim. France (4) **13**, 820. 1913.

2. Die Apparatur und Arbeitsweise.

Lässt man Licht einer bestimmten Wellenlänge durch eine Lösungsschicht hindurchtreten, ist J_0 die Intensität des einfallenden Strahles, J die des austretenden, c die molare Konzentration des gelösten Stoffes und d die in Zentimeter gemessene Dicke der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht, so gilt für die molare Extinktionskonstante[1]) folgende Beziehung:

$$K = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J}.$$

K bedeutet also den reziproken Wert der Schichtdicke, welche für eine einmolare Lösung das Licht auf ein Zehntel schwächt.

Bei unseren alkalischen und sauren Lösungen von Oxydhydraten war also für eine grössere Zahl von Wellenlängen im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums die Grösse der molaren Extinktionskonstanten zu bestimmen. Trägt man diese Konstanten oder besser ihre Logarithmen als Ordinaten in Abhängigkeit von den Wellenlängen auf, so erhält man ein Bild des Absorptionsspektrums der betreffenden Lösung. Die nun für Lösungen wechselnder aber bekannter Wasserstoffionenkonzentration festgestellten, etwa verschiedenen Absorptionsbilder ein und desselben Oxydhydrates waren dann zu vergleichen.

Die Apparatur[2]), welche wir benutzten, bestand aus einem Spektrographen mit auswechselbarer Glas- und Quarzoptik, ermöglichte also Messungen der Lichtabsorption im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. Als Lichtquelle diente ein Eisenbogen, welcher durch 220 Volt Gleichstromspannung bei 440 Watt Stromverbrauch erzeugt wurde. Um von dem Flattern des Bogens unabhängig zu sein, wurde mit dem Eisenbogen eine mit einer Quarzscheibe versehene Lochblende beleuchtet. Sie diente ihrerseits als punktförmige Lichtquelle. Durch zwei Kondensorlinsen wurde das Licht in zwei parallele Strahlenbündel von gleicher Intensität zerlegt. In dem einen Strahlengang befand sich eine mit Quarzfensterchen versehene Küvette, welche

---

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, neu herausgegeben von Drucker, S. 714. Leipzig 1925.

[2]) Sie war von der Firma Carl Leiss in Berlin-Steglitz gebaut und uns für unsere Untersuchungen von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankenswerterweise zur Verfügung gestellt. Vgl. C. Leiss, Z. Physik **36**, 64. 1926. Das Prinzip dieses Messverfahrens ist bereits von G. Scheibe, F. May und H. Fischer (Berl. Ber. **57**, 1330. 1924) beschrieben.

mit der zu untersuchenden Lösung angefüllt wurde. Der zweite Strahlengang durchsetzte entsprechend eine Küvette mit dem Lösungsmittel allein, das jedoch auf die gleiche Wasserstoffionenkonzentration wie die der Lösung gebracht war. Ausserdem war in diesem zweiten Strahlengang ein rotierender Sektor, welcher für verschiedene Öffnungswinkel eingestellt werden konnte. So war es möglich, einen genau bekannten Anteil des Lichtes hindurchzulassen. Durch ein Parallelepiped und einen Rhombus wurden die beiden Lichtbündel wieder soweit genähert, dass nach Durchsetzung des Spektralapparates auf der Mattscheibe bzw. der photographischen Platte die von der Lösung und dem reinen Lösungsmittel stammenden Spektren direkt übereinander lagen. So konnten Linien gleicher Intensität bei dem Spektrum, welches vom reinen Lösungsmittel herrührte aber durch den rotierenden Sektor auf einen bestimmten Betrag, z. B. ein Zehntel, geschwächt war, und dem Spektrum der Lösung gesucht werden. Für diese gilt dann die Beziehung:

$$K = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{t_0}{t} \cdot$$

Hierin bedeutet t_0 die ganze Belichtungszeit für die Lösung, t aber die verkürzte Belichtungszeit des reinen Lösungsmittels, wie sie sich jeweils aus der Einstellung des Sektors ergibt. Für die photographische Platte ist aber die photochemische Wirkung nicht genau gleich dem Produkt von Lichtintensität und Expositionszeit. Diese Korrektur, der SCHWARZSCHILDsche Faktor p, war für die von uns benutzten Agfa-Chromoisolarplatten nach Angaben der Herstellerfirma $p = 0{\cdot}96$. Die endgültige Formulierung für die Bestimmung der molaren Extinktionskonstanten lautet also:

$$K = \frac{p}{c \cdot d} \log \frac{t_0}{t} \cdot$$

Die Brauchbarkeit dieser Methode hat auf Grund von Einwendungen gegen dieselbe[1]) G. RÖSSLER[2]) nachgeprüft. RÖSSLER hat die Methode der Lichtschwächung durch Sektoren verglichen mit fünf anderen Verfahren zur Bestimmung der Lichtabsorption von Lösungen und festgestellt, dass sie durchaus einwandfrei arbeitet.

---

[1]) H. M. KELLER, Z. wiss. Photogr. **24**, 41, 79. 1925. [2]) G. RÖSSLER, Berl. Ber. **59**, 2606. 1926.

3. Die Absorptionsspektren von Chromat- und Bichromatlösungen.

Über das Absorptionsvermögen von Alkalichromatlösungen sind in der chemischen Literatur bereits Angaben [1]) zu finden. Weit weniger vollständig sind die Mitteilungen über das Absorptionsvermögen von Alkalidichromatlösungen [2]). Da es uns aber darauf ankam, die Änderungen des optischen Absorptionsvermögens festzustellen, welche eingetreten sind, wenn die in den Lösungen hauptsächlich vorhandenen Chromatanionen sich überwiegend zu Dichromatanionen aggregiert haben, so wurden von uns die Absorptionsspektren beider Lösungen von ungefähr 500 bis 230 $\mu\mu$ unter vergleichbaren Umständen aufgenommen. Wir stellten zunächst das Absorptionsvermögen für eine $5 \cdot 10^{-3}$ mol., wässerige Kaliumchromatlösung fest und erhielten die folgenden Extinktionswerte:

$K =$ 43	185	258	370	400	616
$\lambda =$ 467	442	318	429	323	302
$\lambda =$		308		305	

$K =$ 800	1400	2000	2580	3700
$\lambda =$ 410	339	394	390	380
$\lambda =$ 330	293	348	350	360
$\lambda =$ 301	240	252	284	
$\lambda =$			264	

Für eine $5 \cdot 10^{-3}$ mol. wässerige Kaliumbichromatlösung ergeben sich folgende Extinktionswerte:

$K =$ 40	80	168	480
$\lambda =$ 500	485	458	398

$K =$ 800	1040	1200	1560	1680
$\lambda =$ 390	381	378	341	365
$\lambda =$ 327	328	331	288	345
$\lambda =$ 302	296	293		273
$\lambda =$				248

Die graphische Darstellung (Fig. 1) gibt sowohl für die Chromat- als auch für die Dichromatlösung die optische Absorption wieder. In den Kurvenzug für die Chromatlösung reihen sich ganz gut die-

[1]) Vgl. z. B. Grünbaum, Ann. Physik (4) **12**, 1004. 1903. Hantzsch und Clark, Z. physikal. Chem. **63**, 367. 1908. **72**, 362. 1910. v. Halban und Siedentopf, Z. physikal. Chem. **100**, 208. 1922. Scheibe, May und Fischer, Berl. Ber. **57**, 1330. 1924. G. Rössler, Berl. Ber. **59**, 2606. 1926. [2]) Grünbaum, loc. cit. Schaum, Z. wiss. Photogr. **22**, 161. 1923. Plotnikow und Karschulin, Z. Physik **36**, 277. 1926.

jenigen Extinktionswerte ein, welche von Halban[1]) für eine Auflösung von Alkalichromat in 0·05 norm. Kalilauge fand. Die optische Absorption der Chromatlösung beginnt bereits im kurzwelligen Teil des sichtbaren Gebiets, steigt ziemlich steil an und erreicht im Ultravioletten bei $\lambda = 370\ \mu\mu$ ein hohes Maximum. Dann fällt sie wieder stark ab und durchläuft bei $\lambda = 313\ \mu\mu$ ein Minimum. Hier beträgt das Absorptionsvermögen nur rund 5% des Wertes beim Maximum $\lambda = 370\ \mu\mu$. Bei $\lambda = 275\ \mu\mu$ wird ein zweites Maximum erreicht, die optische Absorption ist hier jedoch nur etwa 70% der des ersten Maximums. Danach nimmt das Absorptionsvermögen abermals ab.

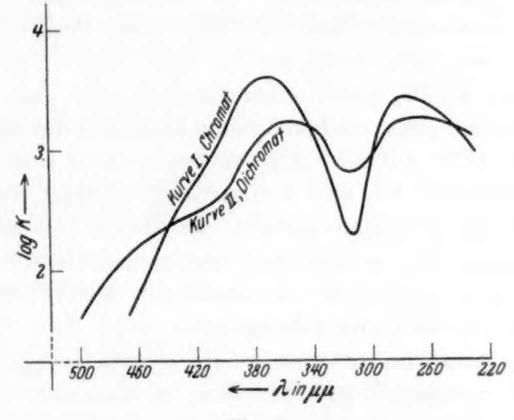


Fig. 1.

Das Absorptionsbild der Bichromatlösung hat in dem betrachteten Teil eine gewisse Ähnlichkeit mit dem der Chromatlösung. Es ist aber gewissermassen der Kurvenzug der Chromatlösung von oben und unten zusammengedrückt. Wenn der überwiegende Teil des Chromatanions sich zum Dichromat aggregiert hat, dann lassen sich folgende Veränderungen der optischen Absorption erkennen: Der Beginn der Absorption ist weiter in das Gebiet längerer Wellen hineingerückt. Der Anstieg ist jedoch flacher. Die Maxima der Extinktionskurve einer Chromatlösung liegen höher als die der Extinktionskurve für die Dichromatlösung. Das tiefgehende Minimum im optischen Absorptionsbild der Monochromatlösung erscheint bei der Dichromatlösung erheblich abgeflacht. Ausserdem ist bei der Dichromatkurve

[1]) v. Halban, loc. cit.

im Vergleich zur Chromatkurve eine Verschiebung wenigstens des ersten Absorptionsmaximums nach dem Gebiete kürzerer Wellenlängen deutlich.

4. Alkalische, neutrale und saure wässerige Lösungen des fünfwertigen Vanadiums.

Auflösungen von Kaliumvanadat K_3VO_4 ($\sim$ $^1/_{30}$ Mol K_3VO_4 im Liter) in Alkalilaugen oder in Wasser sind klar, durchsichtig und ungefärbt. Wird aber diese farblose Lösung mit verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure tropfenweise versetzt, so tritt an der Eintropfstelle sofort Gelbfärbung der Lösung auf. Beim Stehenlassen jedoch verschwindet diese Gelbfärbung innerhalb einiger Stunden wieder, wenn man nicht mehr als $1^1/_2$ Äquivalente des Alkalis vom Kaliumvanadat K_3VO_4 durch Säure ersetzt hat. Die Wasserstoffionenkonzentration einer solchen Lösung ist durch das fortschreitende Ansäuern von 10^{-14} auf 10^{-6} angewachsen. Setzt man soviel Säure hinzu, dass zwischen $1^1/_2$ und 2 Äquivalente Alkali ersetzt sind, so bleibt die Lösung orangegelb gefärbt. In diesem Gebiete liegen aber kolloide Lösungen vor, welche nach längerem Stehen praktisch alles Vanadin als Pentoxydhydrat ausscheiden. Alkalivanadatlösungen, welchen jedoch soviel Säure hinzugegeben wird, dass 2 bis steigend 3 Äquivalente Alkali ersetzt sind, bleiben auch nach langem Stehen klar. Sie sind orangegelb gefärbt. Nur bei säureärmeren Lösungen gibt es mitunter noch Ausscheidungen von Vanadinpentoxydhydrat in geringerer Menge. Ihre Wasserstoffionenkonzentration beträgt $\sim 10^{-3}$ bei 2 bis steigend 10^{-2} bei 3 ersetzten Alkaliäquivalenten. In noch weiter angesäuerten Lösungen geht die intensiv gelbe Farbe wieder zurück und macht einem schwachen Gelb Platz.

Untersucht man nun solche alkalischen und sauren Lösungen auf das Diffusionsvermögen des fünfwertigen Vanadins hin, so erhält man für das fünfwertige Vanadin spezielle Diffusionskoeffizienten, die sich aus der letzten Vertikalrubrik der tabellarischen Übersicht (Tabelle 1) über die Diffusionsversuche[1]) entnehmen lassen.

---

[1]) Die praktische Durchführung der Diffusionsversuche und die Auswertung der Analysenresultate geschah so, wie es ausführlicher in einigen früheren Veröffentlichungen (Z. anorgan. u. allgem. Chem. **158**, 331. 1926. **177**, 345. 1929. **180**, 129. 1929) beschrieben worden ist. Die analytische Bestimmung des Vanadins in den einzelnen Schichten des Diffusionszylinders geschah durch Titration mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung. Das fünfwertige Vanadin war zuvor (Radau,

Tabelle 1.

Nr. des Diffusionsversuches	Zusammensetzung des Lösungsmittels für das Kaliumvanadat und der übergeschichteten Flüssigkeit	Durch Säure ersetzte Alkaliäquivalente des Salzes K_3VO_4	Zähigkeitsfaktor η des Lösungsmittels in bezug auf Wasser	Mittlerer Diffusionskoeffizient bezogen auf $10^0 \cdot D_{10} \cdot \eta =$
1	1 norm. KOH, $[H^+] \sim 10^{-14}$ . .	—	1·13	0·54
2	1 norm. K_2SO_4. Diese Auflösung hatte eine $[H^+] \sim 10^{-12}$. Die gleiche $[H^+]$ wurde der übergeschichteten 1 norm. K_2SO_4-Lösung gegeben	—	1·10	0·51
3	1 norm. K_2SO_4-Lösung und verdünnter H_2SO_4 bis zur $[H^+] \sim 10^{-6\cdot4}$	1·5	1·10	0·44
4	1 norm. K_2SO_4-Lösung und verdünnter H_2SO_4 bis zur $[H^+] \sim 10^{-2\cdot5}$	2	1·10	0·34
5	1 norm. K_2SO_4-Lösung und verdünnter H_2SO_4 bis zur $[H^+] \sim 10^{-2\cdot3}$	2·5	1·10	0·39
6	1 norm. K_2SO_4-Lösung und verdünnter H_2SO_4 bis zur $[H^+] \sim 10^{-2}$	3	1·10	0·43
7	0·9 norm. K_2SO_4-Lösung und verdünnter H_2SO_4 bis zur $[H^+] \sim 10^{-1}$	—	1·12	0·50
8	1 norm. H_2SO_4 $[H^+] \sim 10^{-0}$ . .	—	1·09	0·53
9	1 norm. KNO_3-Lösung und verdünnter HNO_3 bis zur $[H^+] \sim 10^{-8\cdot6}$	1	0·98	0·44
10	1 norm. KNO_3-Lösung und verdünnter HNO_3 bis zur $[H^+] \sim 10^{-7}$	1·5	0·98	0·46
11	1 norm. KNO_3-Lösung und verdünnter HNO_3 bis zur $[H^+] \sim 10^{-2}$	3	0·98	0·45
12	1 norm. HNO_3 $[H^+] \sim 10^{-0}$ . .	—	1·03	0·52

In der Fig. 2 ist die Abhängigkeit der speziellen Diffusionskoeffizienten des fünfwertigen Vanadins von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung graphisch wiedergegeben. Der Diffusions-

---

Liebigs Ann. **251**, 114. 1889) mit schwefliger Säure zu vierwertigem reduziert. Die Diffusionsversuche wurden von Herrn C. Mainz durchgeführt.

koeffizient im stärker alkalischen Gebiet ist $D_{10} \cdot \eta = 0{\cdot}54$. Mit steigender Wasserstoffionenkonzentration wird er dann geringer und fällt längs eines flachen Kurvenzuges bis auf 0·44 bis 0·45 bei einer $[H^+] \sim 10^{-8{\cdot}5}$. Die Kurve ähnelt der einer potentiometrischen Titration, bei welcher die zu titrierende Ionenart in gepufferter Lösung vorliegt. Bis zur $[H^+] \sim 10^{-6}$ bleibt nun dieser Diffusionskoeffizient der gleiche. Dann kommt ein Gebiet, in dem die Angabe bestimmter Werte des Diffusionskoeffizienten ohne Bedeutung ist, weil in ihm instabile Verhältnisse vorliegen. Im Laufe der Zeit fällt hier praktisch alles Vanadin als Pentoxydhydrat aus. Bei einer Wasserstoffionenkonzentration $[H^+] \sim 10^{-2{\cdot}5}$ liegen nun wieder stabile Lösungen vor, in denen der spezielle Diffusionskoeffizient $D_{10} \cdot \eta = 0{\cdot}34$ ist. In diesen intensiv gelb gefärbten Lösungen ist aber die Verbindung des fünfwertigen Vanadins noch negativ geladen, also in einem Anionenkomplex befindlich. Wie ein Überführungsversuch in einer solchen Lösung, $[H^+] \sim 10^{-2{\cdot}5}$, zeigte, wandert die Verbindung mit der gelben Farbe nach dem positiven Pol. Erreicht nun die Wasserstoffionenkonzentration den Wert einer normalen Säure, so steigt der Diffusionskoeffizient der Verbindung des fünfwertigen Vanadins stark an und kommt schliesslich wieder fast auf den Ausgangswert $D_{10} \cdot \eta = 0{\cdot}52$ zurück. Die Vanadinverbindung in dieser blassgelb gefärbten Lösung ist aber positiv geladen, sie liegt als Kation vor. Bei einem Überführungsversuch wandert sie zum negativen Pol.

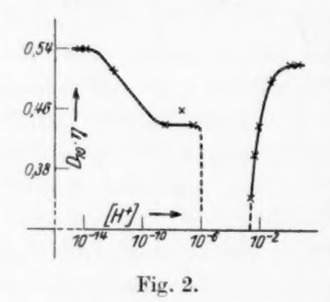


Fig. 2.

Über die verschiedenen in Lösung befindlichen Verbindungsarten des fünfwertigen Vanadins lässt sich nun etwa folgendes aussagen[1]). Im stärker alkalischen Gebiet liegt der Rest einer monomolekularen Vanadinsäure vor, von der sich die Orthovanadate ableiten. Obwohl die eingangs erwähnte, empirische Beziehung $D_1 \sqrt{M_1} = D_2 \sqrt{M_2}$ nur mit allergrösster Vorsicht zur Feststellung des Molekulargewichtes leichterer, mehrfach geladener und hydratisierter Anionen herangezogen werden darf — die Diffusionskoeffizienten werden meist viel

[1]) Vgl. hierzu auch unter anderem DÜLLBERG, Das Verhalten der Vanadate in wässeriger Lösung (Z. physikal. Chem. **45**, 129. 1903). CHILESOTTI, Vanadin (Handb. d. anorg. Chem. [III] **3**, 753. 1907). J. MEYER, Zur Erkenntnis der Vanadinsäuren (Z. anorgan. u. allgem. Chem. **161**, 321. 1927).

niedriger gefunden als man nach der Beziehung erwarten sollte —, so sei doch erwähnt, dass der spezielle Diffusionskoeffizient des Restes der Orthoarsensäure in 1 norm. Kalilauge $D_{10} \cdot \eta = 0{\cdot}51$ ist. Mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration aggregieren sich die Vanadinsäurereste zu Polyvanadinsäureanionen etwa nach folgendem Schema:

$$3\,VO_4^{---} + 6\,H^+ \rightleftarrows V_2O_7^{----} + VO_4^{---} + H_2O + 4\,H^+ \rightleftarrows H_2V_3O_{10}^{---} + 2\,H_2O.$$

Bei einer Wasserstoffionenkonzentration $[H^+] \sim 10^{-8}$ dürfte die Bildung des etwa dreifach aggregierten Polyvanadinsäureanions, des Restes der sogenannten Metavanadinsäure beendet sein. Vergleicht man den speziellen Diffusionskoeffizienten dieses Polyvanadinsäureanions $D_{10} \cdot \eta \sim 0{\cdot}45$ nach der Beziehung $D_1\sqrt{M_1} = D_2\sqrt{M_2}$ mit dem speziellen Diffusionskoeffizienten des Anions der Para- bzw. Hexawolframsäure[1]) ($HW_6O_{21}^{-----} = 1440$) $D_{10} \cdot \eta = 0{\cdot}22$, so erhält man für den Polyvanadinsäurerest ein Molekulargewicht von 345, während die im Schema vorkommende Formulierung 315 verlangt. Auch DÜLLBERG[2]) hält auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen die Metavanadinsäure für trimolekular.

Die Stelle, an welcher im stärker sauren Gebiet zum ersten Male wieder stabile Lösungen vorliegen, liegt bei einer Wasserstoffionenkonzentration $[H^+] \sim 10^{-2{\cdot}5}$. Die Vanadinverbindung liegt aber noch als Anion vor, sie wandert, wie erwähnt, zum positiven Pol. Ihr spezieller Diffusionskoeffizient ist $D_{10} \cdot \eta \sim 0{\cdot}34$. Hier könnte durchaus die von DÜLLBERG als Hexavanadinsäure bezeichnete Polyverbindung des Vanadins vorhanden sein. Vergleicht man nun diesen Diffusionskoeffizienten mit dem bereits erwähnten der Para- bzw. Hexawolframsäure, so erhält man für den „Hexavanadinsäurerest" ein Molekulargewicht von etwa 600. Die Hexavanadinsäure hat nach der Formulierung DÜLLBERGS ($H_4V_6O_{16}$) theoretisch ein Molekulargewicht von 612. Denkbar sind übrigens an dieser Stelle auch Heteropolysäuren, deren einer Bestandteil der Rest einer höher aggregierten Vanadinsäure ist. Mit dem weiteren Wachsen der Säurekonzentration wird jedoch diese höher aggregierte Vanadinverbindung aufgespalten und in offenbar niedriger bis einfach molekulare Vanadinverbindungen mit nunmehr kathionischen Vanadin übergeführt: Vanadinoxynitrat, -sulfat oder -chlorid.

---

[1]) Z. anorgan. u. allgem. Chem. **180**, 129. 1929. [2]) DÜLLBERG, loc. cit.

Wir untersuchten nunmehr die verschiedenen Lösungen des fünfwertigen Vanadins bezüglich ihres optischen Absorptionsvermögens. Zunächst wurde eine $2 \cdot 10^{-3}$ mol. Kaliumvanadinatlösung in 1 norm. Natronlauge geprüft. Die nachfolgende Übersicht enthält die Extinktionswerte.

$K = 3{\cdot}6$	5·2	6	8·7	18	26	52	390	435
$\lambda = 357$	355	353	352	347	342	333	312	310

$K = 652$	785	1300	1570	1970	2600
$\lambda = 307$	304	299	297	293	292; 250; 237

$K =$	3400	3950	6500	7890	8490
$\lambda =$	289; 254; 236	285; 256	275; 270	272	—

Das Absorptionsspektrum dieser alkalischen Vanadatlösung ist in Fig. 3 durch die ausgezogene Kurve I wiedergegeben. Der Beginn der Vanadatabsorption ist gegenüber dem beim Monochromat um etwa 130 $\mu\mu$ nach den kürzeren Wellen hin verschoben. Der Anstieg aber ist steiler, das erste Maximum der Vanadatabsorption liegt nur noch ~ 95 $\mu\mu$ vom ersten Maximum der Monochromatkurve entfernt und befindet sich an der gleichen Stelle, an welcher das zweite Maximum der Monochromatabsorption hervortritt. Das bei 275 $\mu\mu$ vorhandene, erste Maximum der Vanadatabsotption ist nahezu doppelt so hoch wie das erste Maximum der Monochromatabsorption bei 370 $\mu\mu$. Das erste Minimum der Vanadatabsorption geht weniger tief herunter als das erste Minimum der Monochromatabsorption. Diese beiden Minima liegen nur noch 70 $\mu\mu$ auseinander.

Eine $2 \cdot 10^{-3}$ mol., rein wässerige Auflösung von Kaliumvanadat, welche deutlich alkalisch reagiert und die Wasserstoffionenkonzentration $\sim 10^{-12}$ zeigt, hat folgende Extinktion:

$K = 1{\cdot}3$	4·5	13	157	260	435
$\lambda = 377$	367	358	335	330	323

$K = 1300$	2200	3200
$\lambda = 295$	275 u. 249	—

Die Kurve II der Fig. 3 gibt die Lichtabsorption einer rein wässerigen Vanadatlösung graphisch wieder.

Gibt man zu einer wässerigen Lösung von Kaliumvanadat soviel Salzsäure, dass die Hälfte — also $1^1/_2$ Kalium — des Alkalis ersetzt ist, so macht sich, wie erwähnt, zunächst eine Gelbfärbung bemerkbar, die jedoch nicht sehr intensiv ist und nach einiger Zeit wieder

verschwindet. Eine solche Lösung wurde 24 Stunden nach der Bereitung auf ihr optisches Absorptionsvermögen hin untersucht.

$K =$ 395	495	650	815	985	1090	1630	1800
$\lambda =$ 335	327	317	303	295	290	276	—

Die Kurve III der Fig. 3 gibt die Lichtabsorption dieser halb neutralisierten Vanadatlösung graphisch wieder.

Bei Zugabe von soviel Salzsäure, dass in dem gelösten Kaliumvanadat K_3VO_4 alle drei Alkali durch Säure ersetzt sind, resultieren Lösungen, welche dauernd und intensiv gelb gefärbt sind. Das optische Absorptionsvermögen solcher Lösungen wird durch folgende Zahlenwerte wiedergegeben:

$K =$ 10	22·5	45	65	90	130	180	260	395
$\lambda =$ 510	495	477	467	455	442	429	410	390

$K =$ 655	762	815	990	1090	1630	1970	3000
$\lambda =$ 355	335	317	302	300	281	272	—

Die gestrichelt gezeichnete Kurve IV der Fig. 3 gibt die Lichtabsorption dieser gleichsam vollständig neutralisierten Vanadatlösung graphisch wieder.

Wie bereits erwähnt, geht die starke Gelbfärbung der Lösung des fünfwertigen Vanadins bei weiterem Säurezusatz wieder zurück. Schon Lösungen, welche nur etwa $3 \cdot 10^{-2}$ norm. an Salzsäure — über die völlige Neutralisation des Kaliumvanadats hinaus — sind, unterscheiden sich bezüglich ihrer äusserst schwachen Gelbfärbung kaum noch von solchen, welche 1 norm. an Chlorwasserstoffsäure sind. Folgende Zahlenwerte gelten für $2 \cdot 10^{-3}$ mol. Vanadatlösungen in 1 norm. Salzsäure.

$K =$ 18	26	34	50	70	100	155	260	430	650	1300
$\lambda =$ 380	378	370	365	357	350	340	325	303	279	236

Die strichpunktiert gezeichnete Kurve V in Fig. 3 gibt diese Absorptionsverhältnisse wieder.

Vergleicht man nun die graphischen Darstellungen von den optischen Absorptionen der verschiedenen Lösungen des fünfwertigen Vanadins miteinander, so lassen sich die folgenden Feststellungen machen. Offenbar gehören die Kurven I, II und III zusammen, alle drei laufen durch einen Punkt hindurch. Sie geben die Absorptionsspektren wieder für die alkalischen, die rein wässerigen und die Kaliumvanadatlösungen, in denen 1·5 Äquivalente des Alkalis durch Säure

ersetzt sind. Wie aus den früher mitgeteilten Diffusionsversuchen hervorgeht, verschiebt sich in diesem Gebiete steigender Wasserstoffionenkonzentration das Gleichgewicht von der Seite der nur in alkalischer Lösung beständigen, monomolekularen Orthovanadinsäure über die Pyro- oder Divanadinsäure nach der Seite der Meta- oder Trivanadinsäure, welche bei einer Wasserstoffionenkonzentration von $\sim 10^{-7}$ vorherrscht.

Auch in diesem Falle wird beobachtet, dass beim Übergang der einfach molekularen Anionen der Monovanadinsäure in die höher molekularen Anionen der Di- und schliesslich Trivanadinsäure sich

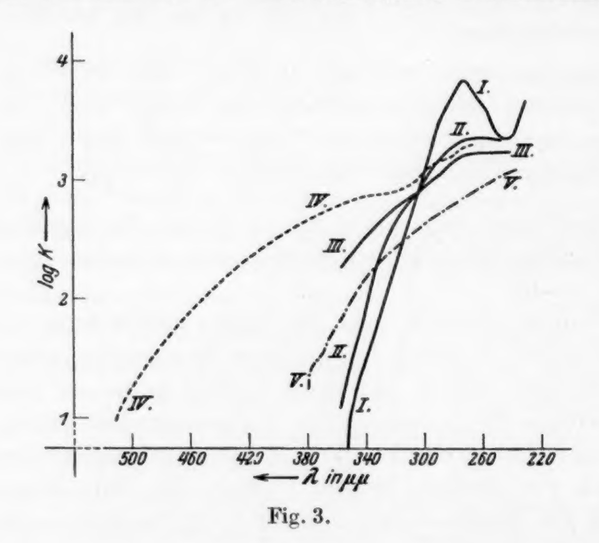


Fig. 3.

das Bild der optischen Absorption ändert und zwar in ähnlicher Weise, wie das für den Fall Chromat-Dichromat festgestellt wurde. Der Beginn der Absorption rückt weiter in das Gebiet längerer Wellen hinein. Der Anstieg ist jedoch deutlich flacher. Das Maximum der Extinktionskurve einer Monovanadatlösung liegt höher als das der Extinktionskurve einer Lösung mit aggregierten Vanadinsäureanionen. Ausserdem ist bei den Kurven der Polyvanadatlösungen im Vergleich zu den Kurven der Monovanadatlösungen eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach dem Gebiete kürzerer Wellen bemerkbar.

Das durch die gestrichelt gezeichnete Kurve IV wiedergegebene Absorptionsbild kommt Lösungen des fünfwertigen Vanadins zu,

welche schon merklich sauer reagieren und die aus Kaliumvanadatlösungen erhalten werden, wenn man soviel Säure hinzusetzt, dass zwischen zwei und drei Alkali durch Säure ersetzt sind. Das Vanadin befindet sich hierin aber noch im komplexen, hochmolekularen Anion, das nach den mitgeteilten Ergebnissen der Diffusionsversuche etwa sechs Reste einer einfachen Vanadinsäure enthält. Die Absorption beginnt sehr weit im sichtbaren Gebiet, der Anstieg ist aber verhältnismässig flach. Diese hier in Lösung befindliche, aggregierte Vanadinverbindung steht nicht in einer einfachen Beziehung zu den bisher besprochenen Mono-, Di- und Trivanadinsäuren: die Kurve IV geht nicht durch den gemeinsamen Schnittpunkt von I, II und III und verläuft im Gebiete kürzerer Wellen nicht unterhalb der Kurve III.

Wenn durch weiteren Salzsäurezusatz wieder eine Aufspaltung der höher aggregierten Vanadinverbindungen in niedriger und einfach molekulare Verbindungen mit dem Vanadin im Kationenkomplex erfolgt ist, verschiebt sich auch der Beginn der optischen Absorption wieder in das Gebiet kürzerer Wellen hin zurück. Wie jedoch die strichpunktiert gezeichnete Kurve V erkennen lässt, ist der Anstieg der optischen Absorption bei den Lösungen mit monomolekularer Verteilung des fünfwertigen Vanadins auf der stärker sauren Seite weiter nach den längeren Wellen hin verschoben und flacher als auf der stark alkalischen Seite. Im stärker salzsauren Gebiet liegen Vanadinoxychloride[1]) vor.

Diese letzte Feststellung steht in Parallele zu einer bekannten und vielfach zu beobachtenden Erscheinung. Wenn nämlich in Komplexe, z. B. der hier vorliegenden Art, an die Stelle von Sauerstoff- oder Hydroxogruppen Chlorgruppen treten, dann findet eine Verschiebung des Beginns der Absorption nach den Gebieten längerer Wellen statt. So ist eine schwächer salzsaure Lösung von Antimontrichlorid farblos, eine stärker salzsaure aber gelblich gefärbt; der Beginn der Absorption einer salzsauren Lösung von Zinnchlorwasserstoffsäure oder Chlorostannaten[2]) liegt im Ultraviolett, aber weiter nach den längeren Wellen hin als der einer alkalischen Lösung von Stannaten. Die Absorptionsspektren von Lösungen der Goldchlorwasserstoffsäure und ihrer ebenfalls einfach molekularen Hydro-

[1]) Vgl. z. B. Ephraim, Z. anorgan. Chem. **35**, 66. 1903. [2]) G. Jander, F. Busch und Th. Aden, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **177**, 345. 1929.

lysenprodukte stehen in demselben Verhältnis zueinander[1]). Dieser soeben besprochene Effekt ist aber natürlich scharf zu trennen — und bei Berücksichtigung der chemischen Verhältnisse lässt er sich auch äusserst leicht trennen — von der Erscheinung, dass bei Aggregationsvorgängen der hier behandelten Art eine Verschiebung des Beginns der Absorption nach längeren Wellen hin eintritt, dass aber eine Verschiebung des Maximums der Absorption nach kürzeren Wellen hin bemerkbar wird und dass eine Abflachung der Maxima und Minima des Absorptionsspektrums zu beobachten ist.

Weitere, hierher gehörende Beispiele sind in den bereits erwähnten Veröffentlichungen über Zinn- und Wolframsäuren enthalten.

[1]) Herr Dr. KELLERMANN trug bei der Sitzung der Göttinger Chemischen Gesellschaft am 8. Juni 1929 über optische Untersuchungen bei der Hydrolyse von Goldchlorid vor und zeigte Absorptionsbilder, die den Effekt erkennen lassen.

Göttingen, Anorgan. Abt. d. Allg. Chem. Universitätslaboratoriums.

August 1929.

Über die Bildung von Hydrazin bei dem elektrischen Abbau von Ammoniak.

Von

A. Koenig und O. H. Wagner.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 8. 29.)

In systematischer Fortsetzung früherer Untersuchungen über den Abbau des Ammoniaks und die Bildung des Hydrazins durch elektrische Entladungen wurde die Erkenntnis gewonnen, dass der chemische Nutzeffekt der Entladung in Ammoniak antibat mit dem optischen Nutzeffekt verläuft. Je stärker die Entladung leuchtet, desto weniger Reaktionsprodukte, bezogen auf den elektrischen Arbeitsaufwand, werden erhalten. Die Hydrazinausbeute pro Kilowattstunde wächst mit steigender Gasströmungsgeschwindigkeit und ist besonders gross bei kleiner elektrischer Leistungsdichte. Die relative Ausbeute an Hydrazin ist bei Anwendung der Siemensrohrentladung recht hoch zu treiben, es wurden im günstigsten Falle bis zu 80% des zersetzten Ammoniaks in Form von Hydrazin nachgewiesen. Der gekühlte Lichtbogen unter vermindertem Druck liefert weit weniger Hydrazin als die Siemensrohrentladung, die Ausbeute an Zersetzungsgas ist von der gleichen Grössenordnung. Die spektroskopische und spektrophotometrische Untersuchung der Bogenentladung im strömenden Ammoniak hat ergeben, dass bei fortschreitender Ammoniakzersetzung die gelbgrünen, nach A. Schuster benannten Banden zwar nicht verschwinden, aber allmählich durch ein Viellinienspektrum überdeckt werden. Im Spektrum von strömendem Hydrazindampf dagegen treten die Schuster-Banden überhaupt nicht auf, sondern nur ausser einer charakteristischen grünen Linie die Spektra der elementaren Zersetzungsprodukte.

In zwei Mitteilungen über die Bildung von Hydrazin bei der Zersetzung von Ammoniak in elektrischen Entladungen[1]) war im Anschluss an F. Raschigs Ansichten über die bei der Ammoniakoxydation entstehenden Zwischenprodukte[2]) die Vermutung ausgesprochen worden, dass die Hydrazinbildung am wahrscheinlichsten in zwei Stufen vor sich geht, deren erste in einer Aufspaltung des Ammoniakmoleküls in Wasserstoff und freies Imid besteht, die zweite in einer Zusammenlagerung des letzteren mit dem noch in grossem Überschuss befindlichen Ammoniak: $HN + NH_3 = N_2H_4$.

Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen (grosse Strömungsgeschwindigkeit des Gases, kleine Entladungsdichte, also geringe Er-

---

[1]) G. Bredig und A. Koenig, Naturwiss. **16**, 493. 1928. G. Bredig, A. Koenig und O. H. Wagner, Z. physikal. Chem. (A) **139** (Haber-Band), 211 bis 223. 1928.
[2]) Z. angew. Chem. **40**, 1183. 1927.

wärmung) liess sich erreichen, dass die Umsetzung des Ammoniaks zu Hydrazin, welche im allgemeinen gegenüber der Zersetzung in die Elementargase nur eine untergeordnete Rolle spielt, recht beträchtlich ansteigt. Bei Verwendung eines wassergekühlten Hochspannungslichtbogens wurden bei den früheren Versuchen im günstigsten Falle etwa 5% des zersetzten Ammoniaks als Hydrazin gefunden, 95% als Gasgemisch. Bei Anwendung der Glimmentladung im Siemensrohr wurden bis 13·5% des zersetzten Ammoniaks als Hydrazin gefunden. Die Ausbeuten, bezogen auf die in der elektrischen Entladung zum Umsatz gebrachte Energie, erreichten im günstigsten Falle etwa $2^1/_2$ g N_2H_4 pro Kilowattstunde. Die spektroskopische Kontrolle durch okulare Beobachtung und durch Aufnahme von Spektrogrammen des sichtbaren Entladungslichtes hatte ergeben, dass die Hydrazinausbeute besonders dann eine gute war, wenn im Spektrum des Entladungslichtes die nach A. Schuster[1]) benannten gelbgrünen Banden bei 5670 und 5635 Å stark vorherrschten, welche verschiedene Forscher[2]) dem NH_3-Molekül selbst zuschreiben. Bei höherer Bogentemperatur, bedingt durch stärkere elektrische Strombelastung oder höheren Gasdruck, werden die Schuster-Banden durch ein breites, von rund 7000 bis 5000 Å reichendes Viellinienspektrum allmählich überdeckt, ausserdem erscheinen die kannelierten Banden der zweiten positiven Gruppe des Stickstoffs zwischen rund 4500 und 3500 Å bereits in starker Intensität, und auch die Linien der Balmerschen Wasserstoffserie beginnen sichtbar zu werden, besonders bei kleinerer Strömungsgeschwindigkeit, also höherem Zersetzungsgrad des Ammoniaks. Die Gesamtfarbe des Entladungslichtes ist in diesem Stadium hellgelb, die Ausbeute an Hydrazin minimal. Das spektroskopische Kriterium für die der Hydrazinbildung günstigen Versuchsbedingungen ist also das Vorherrschen der Schusterschen Banden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war einerseits eine systematische Untersuchung der Stoffausbeute (des Umsetzungsgrades Ammoniak—Hydrazin) und der Energieausbeute (Gramm Hydrazin pro Kilowattstunde) in ihrer Abhängigkeit von Gasströmungsgeschwindigkeit und elektrischer Leistungsdichte im Reaktionsraum durch entsprechende chemische Analysen und elektrische Messungen, andererseits eine Klärung der spektroskopischen Verhältnisse durch Aufnahme von

[1]) A. Schuster, Rep. Brit. Assoc. **1872**, 38. [2]) Siehe z. B. W. B. Rimmer, Proc. Royal Soc., London A **103**, 695 bis 705. 1923. H. O. Kneser, Ann. Physik **79**, 593. 1926.

Schwärzungskurven des Bogenspektrums im kritischen Gebiete, also der Schuster-Banden und ihrer näheren Umgebung. Schliesslich wurde versucht, auch Spektrogramme der Entladung in strömendem Hydrazindampf aufzunehmen, doch ist dieser Teil der Untersuchung infolge besonderer Schwierigkeiten noch nicht als abgeschlossen zu betrachten.

Versuche mit der Glimmentladungsapparatur.

Mit der loc. cit.[1]) abgebildeten und beschriebenen Glimmentladungsapparatur, die hier in Fig. 1 nochmals wiedergegeben ist, wurden zwei Versuchsreihen angestellt, innerhalb welcher die elektri-

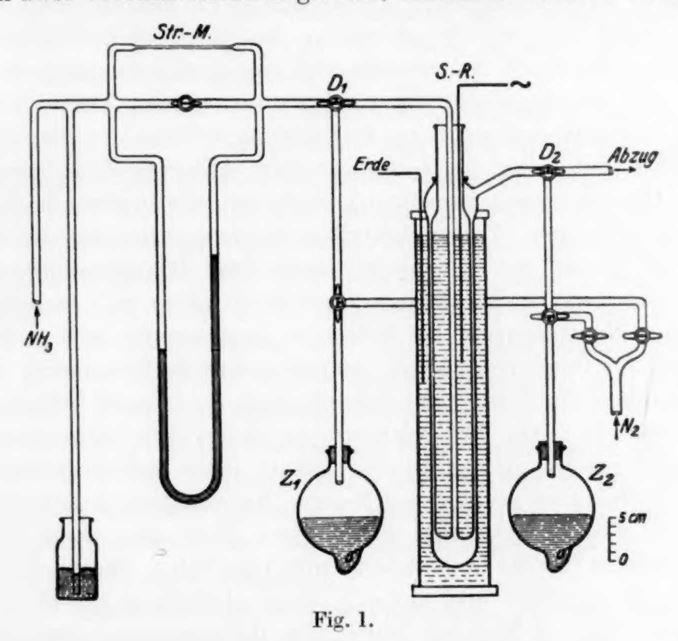


Fig. 1.

schen Betriebsbedingungen möglichst konstant gehalten wurden. Bei der einen betrug die an das Siemensrohr angelegte Wechselspannung von 50 Hertz Frequenz 6670 Volt, bei der anderen das doppelte, also 13340 Volt. Gemessen wurde die Spannung durch Ablesung eines geeichten Hitzdrahtvoltmeters auf der Primärseite des Transformators und Multiplikation mit dem Übersetzungsverhältnis oder auch direkt an einem parallel zum Siemensrohr geschalteten elektrostatischen „Thomson-Voltmeter" von Siemens & Halske. Strom-

[1]) Z. physikal. Chem. (A) **139** (Haber-Band), 216. 1928.

stärke und Leistungsfaktor des durch das Siemensrohr fliessenden Wechselstromes wurden mit Hilfe eines Spiegel-Binantenelektrometers nach DOLEZALEK mit entsprechendem induktionsfreiem Vorschaltwiderstand gemessen. Diese Messmethode entspricht der von HABER, KOENIG und PLATOU[1]) für die Ermittlung des Leistungsfaktors am Lichtbogen sowie von MOSER und ISGARISCHEW[2]) für Leistungsmessungen an Siemensrohren beschriebenen Arbeitsweise.

Die Ausführung der Versuche geschah stets in der Weise, dass der an einem Strömungsmanometer mit Öl als Anzeigeflüssigkeit gemessene Ammoniakgasstrom abwechselnd für gleiche Zeiten einmal direkt durch das mit Schwefelsäure beschickte Zehnkugelrohr Z_1, das andere Mal durch den stromdurchflossenen Elektrisator und hierauf durch das Zehnkugelrohr Z_2 durchgeleitet wurde. Dazwischen lag immer eine entsprechend lange Spülperiode, während welcher das aus dem Elektrisator kommende Gas an dem Absorber Z_2 vorbeigeleitet wurde, bis seine Zusammensetzung wieder dem stationären Strömungszustand entsprach. Dieser dreiteilige Prozess wurde so oft wiederholt, bis die in den Absorbern vorhandene Schwefelsäure nahezu neutralisiert war[3]). Die Menge der Schwefelsäure war so bemessen, dass ihre Neutralisation bei mittlerer Gasströmung etwa 1 Stunde dauerte. Als Dauer eines Versuches galt immer die Summe der Durchleitungszeiten durch jedes der Zehnkugelrohre. Je nach Bedarf wurde 6, 10 und 12 norm. Schwefelsäure benutzt. Zur Ammoniak- und Hydrazinbestimmung wurde der Inhalt jedes Zehnkugelrohres in einen Titrierkolben gespült, mit 2 norm. Natronlauge bis zum Farbenumschlag des Methylorange neutralisiert, dann mit einem Tropfen Schwefelsäure wieder angesäuert, mit reichlicher Menge Natriumbikarbonat gepuffert und mit $^1/_{10}$ norm. Jodlösung im Überschuss versetzt. Nach 4 Minuten wurde der Jodüberschuss nach Zusatz von Stärkelösung mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Die Differenz der Jodverbrauchszahlen der Absorber Z_2 und Z_1 wurde entsprechend der Reaktionsgleichung

$$N_2H_4 + 4\,NaHCO_3 + 4\,J = 4\,NaJ + 4\,H_2O + 4\,CO_2 + N_2$$

auf Hydrazin berechnet. 1 cm³ $^1/_{10}$ norm. Jodlösung entspricht 0·8 mg N_2H_4.

[1]) HABER, KOENIG und PLATOU, Z. Elektrochem. **16**, 792. 1910. [2]) MOSER und ISGARISCHEW, Z. Elektrochem. **16**, 613. 1910. [3]) Auf diese Weise wurden kleine Schwankungen in der Gasströmung und den elektrischen Grössen ausgeschaltet und gute Durchschnittsergebnisse erhalten.

Zur Bestimmung des in die Elementargase gespaltenen Ammoniakanteils wurde das Gasgemisch nach Verlassen des Elektrisators durch eine nahezu 2 Liter fassende Gaspipette durchgeleitet, das Ammoniak darin mit auf Zimmertemperatur befindlichem destillierten Wasser absorbiert und der Gasrest über gleich temperiertem Wasser in einer geeichten Buntebürette gemessen. Die Analyse des Gasrestes ergab stets nahezu das theoretische Volumverhältnis $\frac{N_2}{H_2} = \frac{1}{3}$. Von Zeit zu Zeit wurden bei stromlosem Elektrisator mit der Gaspipette Nullversuche gemacht, welche eine Restgasmenge von höchstens 0·08 cm^3 ergaben, entsprechend einem Reinheitsgrad des verwendeten Ammoniakgases von mindestens 99·96%.

Da bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten die in den Absorptionsgefässen enthaltene Schwefelsäure sich rasch erhitzt und nahezu zum Kochen kommt, musste der Beweis erbracht werden, dass hierbei nicht etwa ein Teil des absorbierten Hydrazins zersetzt wird. Es wurden daher einige Analysen mit Hydrazinsulfatlösungen bekannten Gehalts ausgeführt, mit und ohne Zusatz eines Überschusses von Ammonsulfat, einige nach längerem Kochen der zu titrierenden Lösung. Das Ergebnis war innerhalb der Titrationsfehlergrenze stets das gleiche. Hydrazinverluste durch Erwärmung der Absorptionsflüssigkeit waren also nicht zu befürchten.

Der kleine Jodverbrauch, den eine Ammonsalzlösung auch bei Abwesenheit von Hydrazin ergibt, liess sich bei der Berechnung der Ergebnisse dadurch eliminieren, dass stets nur die Differenzen der Jodverbrauchszahlen der beiden Absorptionsgefässe Z_1 und Z_2 als Hydrazin berechnet wurden.

Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen mit 6670 Volt und 13340 Volt am Siemensrohr sind in folgenden Tabellen und Kurven zusammengestellt.

Aus der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse ist zu ersehen, dass die Hydrazinausbeute in Prozenten der zersetzten Menge Ammoniak (Fig. 2, Kurven III und IV) mit steigender Gasströmungsgeschwindigkeit zunächst linear ansteigt. Bei grösseren Strömungsgeschwindigkeiten nimmt die Stoffausbeute langsamer zu, doch ist der Absolutwert infolge starker Streuung der Bestimmungsdaten etwas unsicher. Die Erreichung eines Maximums ist jedenfalls auch bei den höchsten Gasströmungsgeschwindigkeiten, welche die Apparatur zuliess, nicht zu erkennen, und die Gesamtergebnisse

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8
Versuchsnummer	Dauer in Minuten	Gesamtmenge NH_3 in Milligramm	Strömungsgeschwindigkeit Milligramm NH_3/Min.	Spannung in Kilovolt	Strom in Milliamp.	Leistungsfaktor	Leistung Watt
17	85·0	218·0	2·56	6·67	0·96	0·434	2·78
18	65·0	1005·5	15·4	6·67	0·88	0·446	2·62
20	60·0	2332·5	38·9	6·67	0·95	0·434	2·75
25	60·0	5170·9	86·1	6·67	1·09	0·451	3·28
22	46·0	4241·0	92·2	6·67	0·96	0·455	2·91
23	59·0	8819·8	149·4	6·67	0·96	0·446	2·87
26	70·0	14655	209·4	6·67	1·09	0·433	3·15
59	80·0	17970	224·7	6·67	0·97	0·443	2·87
24	69·5	16004	230·4	6·67	0·97	0·443	2·87
60	50·0	16383	327·7	6·67	1·02	0·550	2·93
55	48·0	16370	341·1	6·67	1·02	0·550	2·93
27	36·0	14917	414·4	6·67	1·06	5·466	3·30
56	38·0	16324	429·6	6·67	1·20	0·456	3·65
61	36·0	15977	443·9	6·67	1·20	0·456	3·65
28	32·0	15456	483·0	6·67	1·15	0·461	3·54
57	35·0	17949	512·9	6·67	1·20	0·453	3·63
64	13·0	15964	1228·0	6·67	0·93	0·446	2·78
62	14·4	16239	1427·8	6·67	1·01	0·448	3·06

Tabelle 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Versuchsnummer	Dauer in Minuten	Gesamtmenge NH_3 in Milligramm	Strömungsgeschwindigkeit Milligramm NH_3/Min.	Spannung in Kilovolt	Strom in Milliamp.	Leistungsfaktor	Leistung Watt
38	73·0	688·1	9·42	13·34	3·65	0·273	13·3
41	40·0	610·1	15·25	13·34	3·6	0·313	15·2
39	35·0	687·1	19·63	13·34	3·8	0·299	15·2
44	65·0	1515·3	23·3	13·34	3·4	0·310	14·1
40	67·0	2988·0	44·6	13·34	3·9	0·281	14·6
42	66·0	3124·6	47·3	13·34	3·9	0·281	14·6
43	62·0	4530·3	73·1	13·34	3·8	0·284	14·5
45	45·0	5663·3	125·8	13·34	3·5	0·301	14·2
46	41·0	7156·9	174·5	13·34	3·6	0·299	14·2
47	46·0	11308	245·8	13·34	3·6	0·308	14·8
48	45·0	13098	291·0	13·34	3·5	0·303	14·1
49	40·0	13079	327·0	13·34	2·6	0·312	10·9
50	32·0	13086	408·9	13·34	2·8	0·291	10·75
53	33·0	15026	455·3	13·34	2·8	0·286	10·7
52	31·0	16402	529·1	13·34	2·6	0·290	9·9
65	13·0	15947	1227	13·34	3·7	0·292	14·5
68	12·3	15737	1278	13·34	3·6	0·290	14·0
69	12·9	17244	1335	13·34	3·6	0·295	14·2

Tabelle 1.

9	10	11	12	13	14	15	16
Arbeit Wh	Zersetztes NH_3 in Milligramm	Zersetztes NH_3 in Prozent	N_2H_4 in Milligramm	N_2H_4 in Promille des NH_3	N_2H_4 in Prozent des zersetzten NH_3	Ausbeute N_2H_4 g/kWh	Ausbeute Gas g/kWh
3·94	34·1	15·65	—	—	—	—	8·66
2·84	25·0	2·5	0·27	0·29	1·15	0·10	8·81
2·75	18·5	0·793	0·76	0·35	4·36	0·28	6·72
3·28	18·0	0·349	2·13	0·44	12·5	0·65	5·50
2·23	15·2	0·358	2·58	0·65	18·0	1·16	6·82
2·82	19·4	0·220	5·49	0·66	32·7	1·95	6·88
3·67	19·1	0·130	5·36	0·39	29·2	1·46	5·20
3·82	22·1	0·123	8·05	0·48	38·7	2·11	5·79
3·32	19·1	0·119	7·48	0·50	41·8	2·25	5·75
2·44	14·8	0·090	6·00	0·39	43·1	2·45	6·06
2·34	14·4	0·088	4·30	0·28	31·7	1·84	6·16
1·98	10·7	0·071	4·99	0·35	48·3	2·52	5·40
2·31	11·0	0·067	3·90	0·25	37·9	1·69	4·76
2·19	10·9	0·068	4·42	0·29	43·3	2·02	4·98
1·89	9·8	0·064	4·30	0·30	46·5	2·28	5·18
2·12	9·8	0·055	4·99	0·29	54·2	2·35	4·62
0·602	4·1	0·026	2·36	0·16	60·6	3·92	6·84
0·582	2·4	0·015	1·83	0·12	80·4	3·15	4·14

(höhere Spannung und Leistung).

9	10	11	12	13	14	15	16
Arbeit Wh	Zersetztes NH_3 in Milligramm	Zersetztes NH_3 in Prozent	N_2H_4 in Milligramm	N_2H_4 in Promille des NH_3	N_2H_4 in Prozent des zersetzten NH_3	Ausbeute N_2H_4 g/kWh	Ausbeute Gas g/kWh
16·2	151·0	21·9	—	—	—	—	9·32
10·1	70·3	11·5	—	—	—	—	6·96
8·86	95·5	13·9	0·20	0·31	0·21	0·023	10·77
15·3	117·0	7·73	0·35	0·25	0·32	0·023	7·64
16·3	197·0	6·59	1·07	0·38	0·58	0·066	12·10
16·05	160·0	5·10	1·20	0·41	0·80	0·075	9·98
15·0	147·0	3·24	2·92	0·685	2·12	0·195	9·80
10·65	130·0	2·29	3·63	0·68	2·98	0·341	12·20
9·71	91·0	1·27	6·23	0·924	7·28	0·642	9·37
11·35	97·5	0·865	8·25	0·775	8·96	0·728	8·60
10·6	90·8	0·693	10·65	0·864	12·48	1·005	8·55
7·26	92·5	0·706	11·72	0·955	13·49	1·614	12·75
5·73	57·1	0·437	10·39	0·844	19·28	1·811	9·97
5·90	59·7	0·397	12·45	0·88	22·10	2·115	10·11
5·12	60·4	0·368	12·45	0·805	21·95	2·435	11·80
3·15	23·0	0·144	8·32	0·554	38·60	2·645	7·30
2·87	21·7	0·138	8·91	0·60	43·70	3·105	7·57
3·06	21·7	0·126	9·02	0·56	44·10	2·948	7·10

liefern bezüglich des Umsetzungsgrades ein wesentlich günstigeres Bild als die in unserer vorherigen Mitteilung[1]) in Tabelle 1 mitgeteilten Ergebnisse, die ohne direkte Gasbestimmungen nur aus den Differenzen der Titrationsdaten des Ammoniaks errechnet waren. Insbesondere zeigen die allerdings weniger genauen Ergebnisse der Versuchsreihe

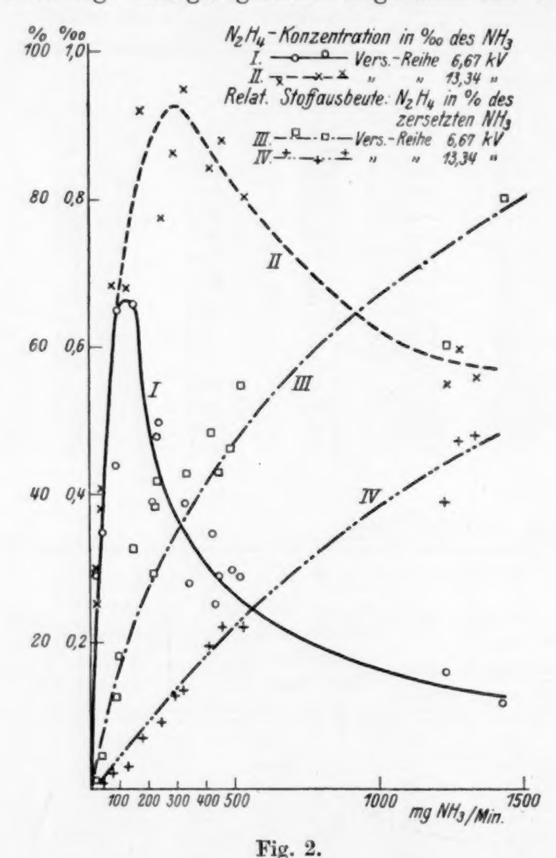


Fig. 2.

mit kleiner elektrischer Leistung, dass ein ganz erheblicher Teil der Zersetzungsprodukte des Ammoniaks sich als Hydrazin fixieren lässt.

Die Kurven I und II, welche den absoluten Umsetzungsgrad des Ammoniaks zu Hydrazin oder die Hydrazinkonzentration im Gase als Funktion der Gasströmungsgeschwindigkeit darstellen, durchlaufen ein Maximum, welches nach Lage und Höhe von der

[1]) Z. physikal. Chem. (A) **139** (Haber-Band), 217. 1928.

im Siemensrohr umgesetzten elektrischen Leistung abhängt. Bei der Versuchsreihe mit 6670 Volt (Kurve I) wurde die Höchstkonzentration mit 0·66⁰/₀₀ Hydrazin bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 150 mg NH_3/Min. erreicht, bei der Versuchsreihe mit 13340 Volt (Kurve II) kamen wir zu einem flacheren Konzentrationsmaximum

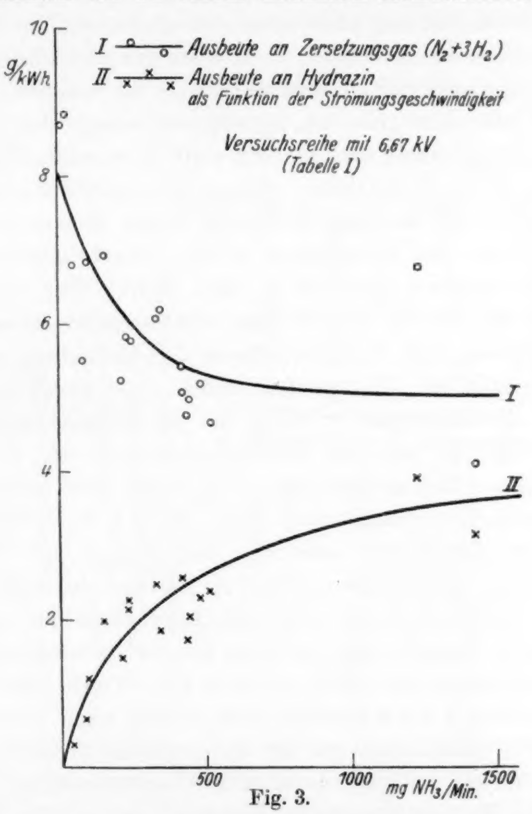


Fig. 3.

von etwa 0·9⁰/₀₀ Hydrazin bei einem Gasstrom von rund 300 mg NH_3/Min. Dass das Hydrazinkonzentrationsmaximum erst bei relativ rascher Strömung erreicht wird, beweist, dass die Glimmentladung in ruhendem Gas entstandenes Hydrazin bzw. seine Vorstufe (NH?) wieder zerstört, so dass es notwendig ist, das Reaktionsprodukt möglichst vor weiterer Einwirkung des Elektronenstosses zu schützen. Der langsame Abfall der Hydrazinkonzentration bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten sowie das fortgesetzte Ansteigen der Ausbeutekurven (Fig. 3, Kurve II) zeigt, dass auch bei vergleichsweise

sehr rascher Gasströmung noch ein mehr oder weniger grosser Teil des Reaktionsproduktes von der Entladung wieder zerstört wird. Dies wird verständlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass der Glimmstrom, dessen Licht scheinbar gleichförmig den Gasraum des Siemensrohres zwischen den Belegungen erfüllt, seinen höchsten Spannungsgradienten unmittelbar an den dielektrischen Begrenzungsflächen des Gasraumes besitzt, dass also der elektrische Leistungsverbrauch und damit der chemische Umsatz an den Stellen des Reaktionsraumes besonders gross ist, an welchen infolge der Wandreibung das Gas am langsamsten strömt. Es wird zwar nach Überschreitung der von den Gefässdimensionen abhängigen kritischen Geschwindigkeit, bei welcher die laminare Strömung in die turbulente umschlägt, auch in der Nähe der Gefässwand infolge Durchwirbelung ein reger Gasaustausch bewirkt, doch ist es eben nicht völlig zu verhindern, dass in der der Wand unmittelbar anhängenden Gasschicht (der Adsorptionsschicht) die Primärprodukte der Entladung weiterer Zerstörung anheimfallen. Wir dürfen daher wohl annehmen, dass die sogenannte „Nullausbeute“[1]), d. h. die bei Vermeidung jeder zerstörenden Wirkung, also bei Extrapolation auf die Konzentration Null, erreichbare Hydrazinmenge (in g/kWh) noch erheblich höher ist als der gefundene Höchstwert von 3 bis 4 g N_2H_4/kWh.

Allerdings dürfen wir auch die Hoffnungen auf Ausbeuteverbesserung nicht überspannen, denn es ist aus dem Beobachtungsmaterial die bemerkenswerte Tatsache hervorzuheben, dass die Gesamtausbeute an Zersetzungsprodukten von der Strömungsgeschwindigkeit wenig abhängig ist (Fig. 3, Kurve I). Würde also alles NH_3, das im Mittel von 1 kWh zersetzt wird (6·02 g nach Tabelle 1, 9·55 g nach Tabelle 2), quantitativ auf der Imidstufe im überschüssigen NH_3 als Hydrazin fixiert, so wäre damit eine Höchstausbeute von 11 bzw. 18 g N_2H_4 pro Kilowattstunde zu erwarten.

Versuche mit der Lichtbogenapparatur.

Ein Schema der Apparatur zeigt Fig. 4. Die Geschwindigkeit des bei *A* unter Atmosphärendruck (Manometer *B*) eintretenden Ammoniakgases wird am Strömungsmanometer *C* abgelesen. Hinter dem Feinregulierhahn *D* herrscht Unterdruck, den das Manometer *E* anzeigt. Im Quarzglasrohr *F* brennt der Lichtbogen zwischen Wolfram-

[1]) Warburgs Ausdrucksweise, vgl. z. B. M. Möller, Das Ozon. Sammlung Vieweg, Heft 52, S. 86. 1921.

elektroden, betrieben mit hochgespanntem Wechselstrom von normaler Frequenz (50 Hertz). Das Rohr wird im Gefässe *G*, das ein rundes Beobachtungsfenster besitzt, durch fliessendes Wasser gekühlt. Durch entsprechende Umstellung der Dreiweghähne *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h* und *i* lässt man den Gasstrom entweder direkt durch die Kondensationsgefässe *H* und den Absorber Z_1 oder durch das Lichtbogenrohr, die anderen Kondensationsgefässe *H* und den Absorber Z_2 streichen. Die Gefässe *H* werden durch Eintauchen in flüssige Luft tief gekühlt. Bei *W* ist eine Wasserstrahlpumpe, bei *K* eine Gaedesche Ölkapselpumpe angeschlossen. Durch *I* wird nach Beendigung des Versuches

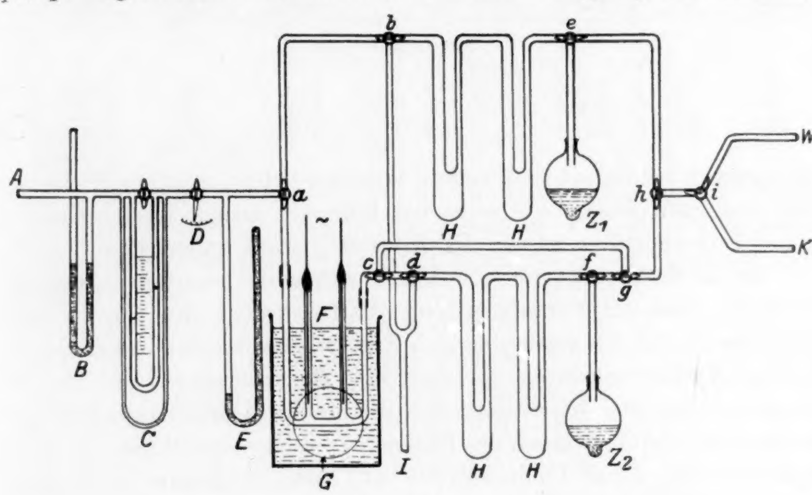


Fig. 4.

Luft oder Stickstoff eingeleitet, um das nach Entfernung der Kühlung abdestillierende Ammoniak durch den Absorber zu treiben. Die Gefässe *H* werden mit Wasser oder Säure durchgespült und die Lösung zusammen mit der der Absorber zur NH_3- und N_2H_4-Bestimmung wie oben titriert.

Die zwei in Tabelle 3 zusammengefassten Lichtbogenversuchsreihen bei niedrigem (34 bis 38 mm) und höherem (300 mm *Hg*) Gasdruck sind unter möglichster Konstanthaltung der Gasströmungsgeschwindigkeit ausgeführt. Variiert wurde die Stromstärke und der Wattverbrauch des Bogens.

Die bereits in unserer früheren Mitteilung festgestellten Beobachtungen wurden nochmals bestätigt. Kleiner Druck, grosse Strö-

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7	8
Versuchsnummer	Dauer in Minuten	Gesamtmenge NH_3 in Milligramm	Strömungsgeschwindigkeit Milligramm NH_3/Min.	Spannung in Kilovolt	Strom in Milliamp.	Leistungsfaktor	Leistung Watt
Gasdruck 34 bis 38 mm Hg							
71	50	3790·7	75·8	1·70	15	0·717	18·3
72	64	4773·6	74·6	2·135	72	0·740	114·0
74	66	4905·8	74·4	2·681	113	0·800	242·5
75	60	4430·9	73·8	3·232	152	0·831	409·0
Gasdruck 300 mm Hg							
76	60	4465·3	74·3	5·41	50	0·673	182·5
77	60	4438·3	74·0	4·74	90	0·709	302·0
78	60	4411·4	73·6	5·00	115	0·735	422·5

mungsgeschwindigkeit und niedere Leistung liefern relativ viel Hydrazin, während dessen Ausbeute bei höherem Druck und besonders hoher Bogenleistung infolge der Erhitzung stark zurückgeht.

Da die Strömungsgeschwindigkeit, welche die benutzte Apparatur erreichen liess, im Verhältnis zum Wattverbrauch des Bogens sehr klein war, so ist die gegenüber den Ergebnissen mit dem Siemensrohr geringe Hydrazinausbeute verständlich. Bemerkenswert ist aber die Abnahme der pro Kilowattstunde zersetzten Ammoniakmenge mit steigendem Wattverbrauch des Bogens. Je stärker der Bogen leuchtet, je besser also seine Lichtausbeute ist, desto schlechter wird seine chemische Leistung, nicht nur bezüglich der Hydrazinbildung, sondern auch bezüglich der Zerlegung des Ammoniaks in die Elementargase.

Die chemische Leistung des Bogens ist am grössten, wenn sein Licht fahl grün ist und bei spektraler Zerlegung im wesentlichen nur die anscheinend strukturlosen Schuster-Banden erkennen lässt; sie lässt nach, sobald das Licht deutlich gelb wird und sein Spektrum ausser den Schuster-Banden zahlreiche Linien und Banden im ganzen sichtbaren Bereich enthält. Aber selbst unter den günstigsten Umständen bleibt die chemische Leistung der das Ammoniakgas durchsetzenden elektrischen Entladung auffallend klein. Die höchste von uns beobachtete Ammoniakzersetzungsausbeute betrug 1·7 Mol/kWh. Da 1 kWh = 860 kcal und die Bildungswärme des NH_3 rund 12 kcal/Mol beträgt, so würde 1 kWh zur Zerlegung von 71·7 Mol NH_3 in das Gemisch der Elementargase ausreichen. Die Rechnung stellt sich

Tabelle 3.

9	10	11	12	13	14	15	16
Arbeit Wh	Zersetztes NH_3 in Milligramm	Zersetztes NH_3 in Prozent	N_2H_4 in Milligramm	N_2H_4 in Promille des NH_3	N_2H_4 in Prozent des zersetzten NH_3	Ausbeute N_2H_4 g/kWh	Ausbeute Gas g/kWh
Gasdruck 34 bis 38 mm *Hg*							
15·25	440	11·6	1·96	0·52	0·47	0·129	28·9
121·6	917	19·2	7·17	1·50	0·83	0·069	7·6
266·8	1333	27·2	6·98	1·42	0·56	0·026	5·0
409·0	1531	34·6	4·35	0·98	0·30	0·011	3·8
Gasdruck 300 mm *Hg*							
182·5	2550	57·1	0·83	0·197	0·034	0·00455	14·0
302·0	3400	76·6	0·54	0·130	0·017	0·00178	11·3
422·5	3770	85·5	0·13	0·032	0·004	0·00031	8·9

etwas ungünstiger, wenn wir nicht die Reaktion $NH_3 = {}^1/_2\, N_2 + 1^1/_2\, H_2 - 12$ kcal betrachten, sondern die Reaktion $NH_3 = N + 3H$, deren Wärmetönung sich aus den Dissoziationswärmen der Elementargase abschätzen lässt:

$$N_2 = 2N - 219 \text{ kcal}^{1)}$$
$$H_2 = 2H - 100 \text{ kcal}$$
$$\overline{{}^1/_2 N_2 + 1^1/_2 H_2 = N + 3H - 259{\cdot}5 \text{ kcal}}$$
$$NH_3 = {}^1/_2 N_2 + 1^1/_2 H_2 - 12 \text{ kcal}$$
$$\overline{NH_3 = N + 3H - 271{\cdot}5 \text{ kcal}.}$$

Hiernach würden mit dem Aufwand 1 kWh im Elektronenstoss $\frac{860}{297} = 3{\cdot}167$ Mol NH_3 zersetzt werden können, eine Zahl, die mit unserer höchsten Zersetzungszahl von $28{\cdot}9 \text{ g} = 1{\cdot}7$ Mol NH_3 pro Kilowattstunde schon vergleichbar ist.

Für die Hydrazinbildung nach dem Reaktionsschema

$$NH_3 = NH + H_2,$$
$$NH + NH_3 = N_2H_4$$

hat allerdings der Elektronenstoss keine ganze Zerstörungsarbeit am Ammoniakmolekül zu leisten, und man könnte daher theoretisch eine nicht unbeträchtlich höhere Ausbeute erwarten. Entscheidend

---

1) Vgl. R. T. Birge und R. S. Mulliken, Nature **122**, 842/843. 1928, die übereinstimmend mit Herzberg die Zahl 9·5 Volt für die Dissoziationsenergie des Stickstoffs angeben.

für die ganze Frage wäre die Ermittlung der kleinsten Anregungsenergie, welche der Elektronenstoss dem Ammoniakmolekül erteilen muss, um es zum Zerfall in Wasserstoff und freies Imid zu bringen[1]).

Spektroskopische Untersuchung des Lichtbogens in strömendem Ammoniak und Hydrazindampf.

Unsere spektroskopische Untersuchung betraf nur das sichtbare Spektralgebiet, insbesondere das Gebiet der gelbgrünen SCHUSTER-Banden.

Die Aufnahmen wurden mit einem relativ lichtstarken FUESS-schen Spektrographen (Öffnungsverhältnis 4·5 mit RUTHERFORD-

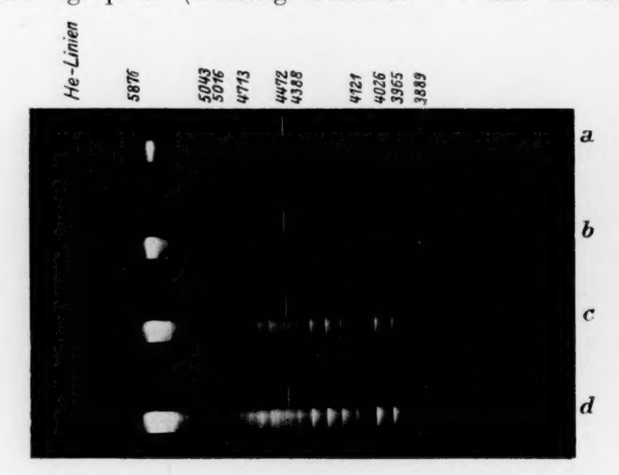


Fig. 5.

Prisma) gemacht, auf dessen 0·03 mm breitem Spalt der mittlere Teil der Glimmbogenentladung im Quarzrohr durch eine Kondensorlinse abgebildet wurde. Das zur Aufnahme verwandte Negativmaterial waren zum Teil Perutz-Braunsiegelplatten, welche von etwa 5900 Å abwärts eine recht gute Allgemeinempfindlichkeit besitzen, zum Teil Perutz Perchromo, deren Rotempfindlichkeit durch eine ziemlich schlechte Grünempfindlichkeit erkauft ist. Die Belichtungszeit betrug meist 10 Minuten.

---

[1]) HIRST (Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 162. 1926) hat Reaktionen von H_2 mit anderen Gasen durch angeregtes *Hg* studiert. Der *Hg*-Resonanzlinie 2536 Å würde bei Quantenausbeute von 100% eine molare Energie von 112 kcal entsprechen.

Den Versuchen bei niedrigem Gasdruck (34 bis 38 mm *Hg*) Nr. 71, 72, 74 und 75 der Tabelle 3, die nach steigender Bogenleistung geordnet sind, entsprechen die Spektrogramme der Fig. 5. Das oberste Spektrogramm enthält nur die beiden SCHUSTER-Banden und einige der stärksten violetten und ultravioletten Banden des Stickstoffs (zweite positive Gruppe). Das Spektrum kompliziert sich schnell bei wachsender Belastung, das Intensitätsmaximum bleibt jedoch unverändert. Auffallenderweise liegen die Maxima der SCHUSTER-

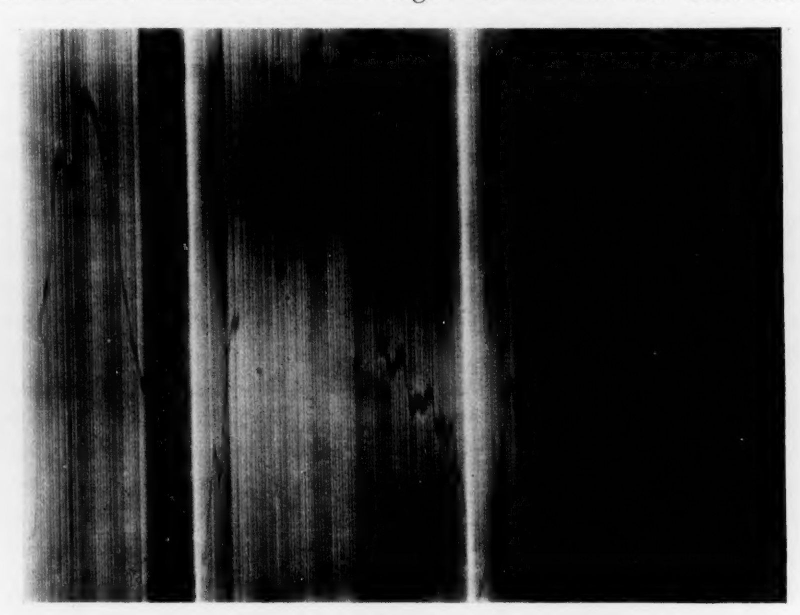


Fig. 6.

Banden bei unseren Spektrogrammen bei etwas längeren Wellen als nach früheren Literaturangaben: 5664 und 5700 bis 5686 Å gegenüber z. B. RIMMERS Werten 5635 und 5670 Å. Ein Vergleich mit einer Spektralaufnahme von sehr sorgfältig gereinigtem Stickstoff zeigte, dass sich in diesem Gebiet keine Stickstoffbande grösserer Intensität befindet, welche durch Überdeckung diese Verschiebung hätte hervorrufen können.

Am deutlichsten sind die Veränderungen in dem Gebiet der SCHUSTER-Banden an den mit Hilfe eines registrierenden Mikrophotometers nach P. P. KOCH aufgenommenen Schwärzungskurven zu erkennen (Fig. 6). Bei niedrigem Druck und kleiner Leistung

zeigen die Schwärzungskurven einen stetigen Verlauf mit zwei etwas ungleich hohen Scheitelpunkten. Bei steigender Bogenleistung zeigen sich sowohl auf dem langwelligen wie auf dem kurzwelligen Ast der Kurve spitze Zacken, welche neuen Spektrallinien entsprechen. Insbesondere nimmt eine Linie bei etwa 5720 Å schnell an Intensität zu. Das Aussehen der Schwärzungskurven zeigt uns, dass die Schuster-Banden auch bei erheblicher Zersetzung des Ammoniakgases noch vorhanden sind, und dass der Abstand ihrer beiden Maxima sich nicht wesentlich ändert, doch ist zu berücksichtigen, dass die geringe Dispersion des Spektrographen keine grosse Genauigkeit zulässt. Die Verschiebung des Intensitätsmaximums nach rot erklärt sich durch eine neu auftretende Bande, welche bei weiter fortgeschrittenem Zerfall des Ammoniaks die schwächere Schuster-Bande an Intensität übertrifft. Die neuen Linien und Banden im kurzwelligeren Gebiete dürften dem Stickstoff zukommen, ebenso die neue Linie bei 5720 Å, die wohl der ersten Deslandresschen Gruppe des Stickstoffs zugehört.

Auf eine ausführliche Wiedergabe der Wellenlängenmessungen an den gewonnenen Spektrogrammen soll in dieser Mitteilung verzichtet werden.

Zur Klärung der noch nicht endgültig entschiedenen Frage, ob die Schusterschen Banden, welche bei rascher Strömung des Ammoniaks durch die Entladungsstrecke in ganz vorherrschender Intensität emittiert werden, dem Ammoniakmolekül selbst oder einem Abbauprodukt eigen sind, haben wir einige spektroskopische Versuche an strömendem Hydrazindampf ausgeführt. Die Verhältnisse von Druck und Strömungsgeschwindigkeit im Lichtbogenrohr waren notgedrungen von den bei den Ammoniakversuchen verschieden, infolge des sehr viel niedrigeren Dampfdruckes des Hydrazins.

Durch zweimalige Destillation mit Bariumoxyd wurde aus Hydrazinhydrat wasserfreies Hydrazin gewonnen. Dessen Dampf wurde im Vakuum direkt in die Lichtbogenapparatur hineindestilliert und nach Durchgang durch das nur luftgekühlte Quarzrohr kondensiert. Wasserkühlung des Quarzrohres musste unterbleiben, da sonst trotz der Erhitzung durch den Lichtbogen viel Hydrazin sich an der gekühlten Rohrwand kondensiert. Es wurden Aufnahmen sowohl mit reinem Hydrazindampf als auch mit Gemischen desselben mit Wasserstoff oder Stickstoff ausgeführt.

Um auch den roten Teil des Spektrums aufzunehmen, verwandten wir diesmal Perutz-Perchromoplatten. Die elektrischen Messungs-

daten für den Lichtbogen waren 10·2 Volt auf der Primärseite des Transformators, entsprechend etwa 1·7 kV am Lichtbogen, Stromstärke sekundär 30 Milliamp., Leistung rund 30 Watt. Die Gasströmungsgeschwindigkeit wurde nicht bestimmt, der Hydrazindampf wurde so schnell als möglich durch das Rohr hindurchdestilliert und hierauf zum Teil kondensiert, zum Teil als Gemisch der Zersetzungsgase abgesaugt. Der Druck am Lichtbogen betrug bei einigen Aufnahmen 2 bis 3 mm *Hg*, bei anderen 20 bis 30 mm *Hg*. Das Aussehen des Lichtbogens in rasch strömendem Hydrazindampf ist ganz anders als in Ammoniak. Die Bogenbahn ist kaum sichtbar, ein schwach

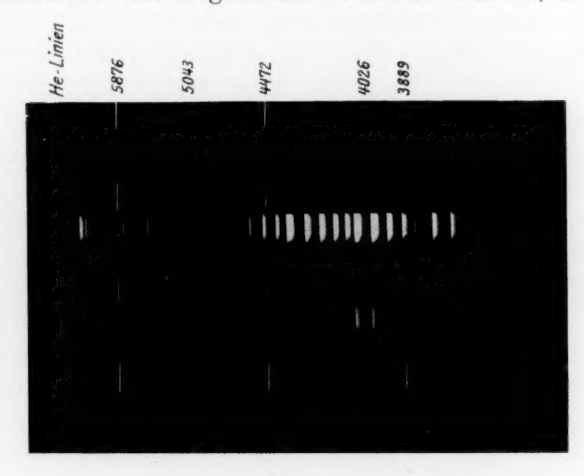


Fig. 7.

graublaues fahles Lichtband verbindet die Elektroden. Im Handspektroskop erkennt man die Wasserstofflinien H_α und H_β, ferner eine sehr schwache gelbgrüne Linie, eine scharfe grüne Linie und eine violette Doppelbande; letztere dürfte der zweiten positiven Gruppe des Stickstoffs zukommen. Wird der Gasstrom abgestellt, ein beschränktes Quantum Hydrazindampf also der zersetzenden Wirkung der Entladung dauernd ausgesetzt, so steigt rasch die Leuchtintensität des Bogens, es herrschen vor die Atomlinien des Wasserstoffs, insbesondere H_α, und auch die Stickstoffbanden werden kräftig emittiert. Wird nun in das hochevakuierte Rohr Hydrazindampf plötzlich wieder eingelassen, so wird das Entladungslicht ganz dunkelgraublau, die grüne Linie bei 5478 Å bleibt bestehen, während die Stickstoffbanden völlig verblassen und von den Wasserstofflinien

nicht einmal H_α zu erkennen ist. Von den SCHUSTER-Banden ist weder bei strömendem noch bei ruhendem Gas die geringste Spur zu sehen. Fig. 7 zeigt ein typisches Spektrogramm des Bogens im Hydrazindampf; charakteristisch für das Hydrazin scheint nur die erwähnte grüne Linie zu sein, deren Identifizierung mit einer bekannten Spektrallinie nicht gelungen ist. Eine Fortsetzung der spektralanalytischen Untersuchung der Entladung in Hydrazindampf für das ultraviolette Gebiet ist in Angriff genommen.

Da bei der Zersetzung des Hydrazins wohl auch NH_2 und NH als Zwischenprodukte auftreten, also die gleichen Radikale wie bei der Zersetzung des Ammoniaks, die SCHUSTER-Banden aber nicht emittiert werden, so möchten wir dies als eine Bestärkung der unter anderem von RIMMER und von KNESER vertretenen Anschauung halten, dass die SCHUSTER-Banden tatsächlich dem Ammoniakmolekül selbst und nicht seinen Abbauprodukten zukommen.

Über das katalytische Verhalten der Oxyde seltener Erden.

Von

E. Cremer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 8. 29.)

Der Zerfall des Äthylalkohols wird an verschiedenen Oxyden der dritten Gruppe, insbesondere an Oxyden seltener Erden, untersucht. Die Aktivierungswärmen steigen in der Reihe *Al—In—Sc—Y—La*. Die Aktivierungswärmen an den Oxyden der Ceride sind von der am Yttrium nicht messbar verschieden und unter sich gleich. Es lässt sich eine Beziehung zwischen Aktivierungswärme und Aktivität aufstellen.

Die vorliegende Untersuchung stellt einen Beitrag zu der Frage dar, ob sich Beziehungen aufstellen lassen zwischen dem Atombau eines Elements und der katalytischen Wirksamkeit seiner Verbindungen. Es wurde der Zerfall des Äthylalkohols im wesentlichen an Oxyden von seltenen Erden verfolgt. Die grosse Ähnlichkeit der seltenen Erden untereinander ermöglicht es, die katalytische Wirksamkeit einer grossen Reihe in ihrem Aufbau nur wenig verschiedener Elemente zu vergleichen, deren chemische Eigenschaften ausserdem eine weitgehende Übereinstimmung in der Darstellungsmethode des Katalysators erlauben.

Es ergeben sich dabei zwei Fragen: 1. Hängen Aktivierungswärme und Aktivität mit der Atomnummer zusammen? 2. Macht sich die fortschreitende Ausbildung der 4_4-Gruppe innerhalb der Ceride in den katalytischen Eigenschaften bemerkbar?

Im Zusammenhang mit der ersten Frage konnten erst kürzlich Grimm und Schwamberger[1]) zeigen, dass die Aktivierungswärmen (und auch die Aktivitäten) für die Chlorwasserstoffabspaltung aus Äthylchlorid an verschiedenen Chloriden jeweils innerhalb gleicher Gruppen mit abnehmendem Kationenradius fallen. Es sollten demnach in der Richtung vom Cerium zum Cassiopeium, in der eine geringe Abnahme der Ionenradien stattfindet, die Aktivierungswärmen und Aktivitäten ebenfalls in geringem Masse abnehmen.

---

[1]) H. G. Grimm und E. Schwamberger, Réunion internat. de chimie physique, Rapports et discussions, S. 214. Paris 1929.

Was die zweite Frage betrifft, so wurde schon mehrfach, so von A. S. Russell[1]), R. Swinne[2]) und V. M. Goldschmidt[3]), die Vermutung ausgesprochen, dass die katalytischen Fähigkeiten des Atoms mit den unausgebauten Zwischenschalen in Zusammenhang stünden. Die genannten Autoren führen z. B. die grosse katalytische Wirksamkeit des Eisens auf diese Atomeigenschaft zurück. Bei den Elementen der Eisengruppe ist allerdings die zweitäusserste Elektronenschale die im Ausbau begriffene, während es sich im hier vorliegenden Falle um die drittäusserste Schale handelt, deren Einfluss von vornherein als geringer vorausgesetzt werden dürfte. Wäre er aber doch merklich, so liesse sich eine starke Variation der katalytischen Fähigkeit innerhalb der Reihe der Ceride erwarten. Ausserdem sollte die katalytische Fähigkeit des Yttriums z. B. von der des Dysprosiums, trotz praktischer Gleichheit ihrer Ionenradien, sehr verschieden sein. Es sei vorgreifend bemerkt, dass ein solcher Effekt bei der untersuchten Reaktion nicht aufgefunden wurde, sondern dass innerhalb der Fehlergrenzen der Methode kein Unterschied im katalytischen Verhalten der Ceride nachzuweisen war.

I. (3)-Oxyde der seltenen Erden.

Der heterogene Zerfall des Äthylalkohols geht bekanntlich nach zwei Richtungen vor sich:

$$\text{I.}\quad C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2,$$

$$\text{II.}\quad C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O.$$

Die Reaktion wurde z. B. bereits von Sabatier und Mailhe[4]) an einer Reihe von Metalloxyden geprüft, und es wurde nachgewiesen, dass einige Metalloxyde fast ausschliesslich die Reaktion I, andere II und wieder andere I und II katalysierten. Es zeigte sich, dass die seltenen Erden zu der letztgenannten Gruppe gehören. Leider hat Sabatier die Temperaturabhängigkeit des Zerfalls nicht gemessen, so dass sich aus seinen Werten keine Aktivierungswärmen berechnen lassen. Die Reaktion ist später noch Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen, unter anderen hat Engelder[5]) sie an Aluminium-, Zirkon-

---

[1]) A. S. Russell, Nature **117**, 47. 1926. [2]) R. Swinne, Z. Elektrochem. **31**, 417. 1925. [3]) V. M. Goldschmidt, Z. techn. Phys. **8**, 251. 1927. [4]) Sabatier und Mailhe, Ann. Chim. Phys. (8) **20**, 341. 1910. [5]) Engelder, J. physic. Chem. **21**, 676. 1917.

und Thoriumoxyd eingehend untersucht und namentlich auch die Stabilität der Zerfallsprodukte (C_2H_4 und C_2H_4O) bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne Katalysator geprüft.

Versuchsanordnung.

Unsere Versuchsanordnung war folgende: Der Katalysator wurde in einem Rohr aus Supremaxglas, das mit Quarzperlen gefüllt war, möglichst gleichmässig verteilt. Die Erhitzung geschah mittels eines Widerstandsofens, dessen Temperatur durch Regulierung mit der Hand auf etwa ±1° konstant gehalten werden konnte. Zur Messung der Temperatur diente ein Platinersatz-Thermoelement. Der Alkohol wurde durch einen konstanten Stickstoffstrom (etwa 85 mm^3/sec), der sich beim Durchperlen durch 96%igen Alkohol bei 74° C mit Alkoholdampf belud, über den Katalysator geschickt (Alkoholüberführungsgeschwindigkeit etwa 250 mm^3 Gas/sec). Hinter dem Reaktionsrohr befanden sich zwei Vorlagen. In der ersten (Zimmertemperatur) kondensierten sich zum grössten Teil unverbrauchter Alkohol, Wasser und Aldehyd, während die letzten Reste davon, sowie höhere organische Verbindungen, die unter Umständen bei der Reaktion zu geringen Prozenten entstehen [vgl. ENGELDER[1])] in der zweiten Vorlage (Aceton-Kohlendioxyd) ausgefroren wurden. In einer hinter den Vorlagen angebrachten Gaspipette konnte dann durch Bestimmung der Zeit, in der ein konstantes Gasvolumen (bei gleichgehaltenem Druck und möglichst konstant gehaltener Temperatur) entströmte, und unter Berücksichtigung der bekannten Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs die Geschwindigkeit der ($C_2H_4 + H_2$)-Bildung gemessen werden. Ein Kühlen der zweiten Vorlage mit flüssiger Luft statt Aceton-Kohlendioxyd gestattete die Wasserstoffbildung allein zu messen. Analysen, die mit den aufgefangenen Gasmengen vorgenommen wurden, zeigten, dass die wirklichen Äthylen- und Wasserstoffbildungsgeschwindigkeiten etwas kleiner waren als die oben gemessenen. Es befanden sich in dem Gas nach Passieren der Vorlage noch einige Prozente CO_2, CH_4 und CO. Die Entstehung dieser Gase lässt sich in guter Übereinstimmung mit den genaueren Untersuchungen von ENGELDER[1]) durch weiteren Abbau des Aldehyds erklären. Wurde der Katalysator nicht zu hoch erhitzt (nicht über 480° C), so liess sich die Menge dieser Gase so niedrig halten, dass der durch die sekundären Zerfallsprodukte entstehende Fehler bei der volumetrischen Be-

[1]) ENGELDER, J. physic. Chem. **21**, 676. 1917.

stimmung der H_2- bzw. $(C_2H_4 + H_2)$-Mengen gegenüber den sonstigen Schwankungen (Temperatur, Veränderung des Katalysators) zu vernachlässigen war. Merklich waren jedoch die Veränderungen, die CO_2 und CO am Katalysator hervorriefen. Eine starke Verschlechterung des Katalysators bei längerem Gebrauch bei höheren Temperaturen (500° bis 600° C) ist sicherlich wenigstens zum Teil auf Vergiftung mit Kohlenoxyd zurückzuführen. Die Anwesenheit von CO_2 im Reaktionsgemisch war am Katalysator durch Bildung einer Carbonatschicht zu erkennen, die röntgenographisch nachgewiesen werden konnte.

Herstellung der Katalysatoren.

Untersucht wurden die Oxyde der Erden Lanthan, Cerium, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium und Dysprosium, sowie ein Yttererdengemisch. Die ausserordentlich reinen Präparate von *Gd* und *Dy* wurden uns in liebenswürdiger Weise von Freiherrn Dr. Carl v. Welsbach überlassen, das gleichfalls sehr reine Samariumoxyd verdanken wir Herrn Prof. Rolla, die übrigen Präparate der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft.

Während das *Sm* bereits als Oxyd vorlag, haben wir die übrigen Oxyde durch Glühen der Ammonnitrate oder Hydroxyde dargestellt. Letztere wurden aus wässeriger Lösung der Nitrate oder Sulfate durch Fällung mit NH_3 gewonnen. Zuweilen wurden die gebrauchten Katalysatoren in Salpetersäure gelöst und durch Eindampfen und Glühen wieder in Oxyd übergeführt. Bei jedem Verfahren wurde also der Katalysator zuletzt stark erhitzt (etwa 650° bis 700° C). Die verschieden hergestellten Katalysatoren zeigten keine grösseren Schwankungen, als auch an ein und demselben Katalysator an verschiedenen Tagen erhalten wurden. Frisch hergestellte Katalysatoren lieferten zuweilen sehr gute Übereinstimmung bezüglich ihrer Aktivität. Die höher als dreiwertigen Erden lagen nach dem Glühen an der Luft zunächst in der höheren Oxydationsstufe vor, wurden aber im Reaktionsverlauf schnell zum (3)-Oxyd reduziert, was z. B. beim Praseodym durch die Farbänderung deutlich sichtbar war. Beide Erden (*Ce* und *Pr*) zeigten starke Schwankungen und hin und wieder anomale Temperaturabhängigkeiten, die man wahrscheinlich mit dem Wechsel der Wertigkeit in Zusammenhang bringen muss. Nach den Versuchen hatte der Katalysator meist eine dunklere (graue) Färbung, die bei schwachem Glühen ohne nennenswerte Gewichtszunahme oder -abnahme verschwand. Es ist anzunehmen, dass es sich um Spuren von ausgeschiedenem Kohlenstoff handelt. Dass Kohlenstoff (Russ) allein keine katalytische Wirkung ausübt, wurde besonders nachgewiesen.

Versuchsergebnisse.

1. Im leeren oder mit Quarzkugeln gefüllten Rohr liess sich unterhalb 500° C keine Zersetzung des Alkohols nachweisen.

2. An Oxyden der seltenen Erden (Mengen zwischen 0·2 und 4 g) setzte ein messbarer Zerfall erst bei Temperaturen zwischen 350° und 360° C ein. Durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen liess

sich die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit bestimmen. Die vollständige Zersetzung des Alkohols war etwa bei 470° C erreicht. Eine Erhöhung der Temperatur ergab hier jedoch im Gegensatz zum Versuch mit Aluminiumoxyd (siehe weiter unten) eine weitere Erhöhung der Gasbildungsgeschwindigkeit — über den aus der durchgeschickten Alkoholmenge bei vollständigem Zerfall theoretisch zu erwartenden Gaswert hinaus —, da sich bei 480° bis 500° C der Aldehydzerfall bereits bemerkbar macht. Doch war das Ende der Alkoholzerfallsreaktion stets durch einen scharfen Knick in der Geschwindigkeits-Temperaturkurve gekennzeichnet.

3. Die Messung der Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der pro Zeiteinheit durchgeschickten Alkoholmenge ergab, dass die Reaktion unter den gewählten Bedingungen nach annähernd nullter Ordnung verläuft.

4. Die Veränderung der Katalysatormengen bei Katalysatoren möglichst gleicher Beschaffenheit ergab annähernde Proportionalität der Zerfallsgeschwindigkeit mit der Menge, jedoch war die Zunahme der Geschwindigkeit bei grösseren Mengen etwas geringer, als der Vermehrung der Menge entsprach.

Auswertung der Versuche.

Die Versuche liessen sich nach der Gleichung

$$k = c \cdot e^{-\frac{q}{RT}} \tag{1}$$

auswerten. Die Gleichung enthält zwei Konstanten, die Aktivierungswärme q und die Aktivität c. Die Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeit der Wasserstoffbildung gegen $\frac{1}{T}$ ergab, wie es die Gleichung verlangt, gerade Linien. In Fig. 1 ist für jedes untersuchte Element je eine solche Kurve gegeben.

Trägt man die Summe der Geschwindigkeiten der Äthylen- und Wasserstoffbildung gegen $\frac{1}{T}$ auf, so kann nur dann eine Gerade resultieren, wenn die Aktivierungswärmen der beiden Reaktionen (theoretisch) gleich sind oder (praktisch) sehr nahe beieinander liegen. In der Tat ergaben sich auch hier gerade Linien vom gleichen Neigungswinkel.

Um einen Überblick über die Grösse der Schwankungen der q- und c-Werte, die an einem Katalysator gleicher chemischer Zu-

sammensetzung auftreten, zu geben, sind in Tabelle 1 die Ergebnisse der am Sm_2O_3 gemachten Versuchsreihen zusammengestellt.

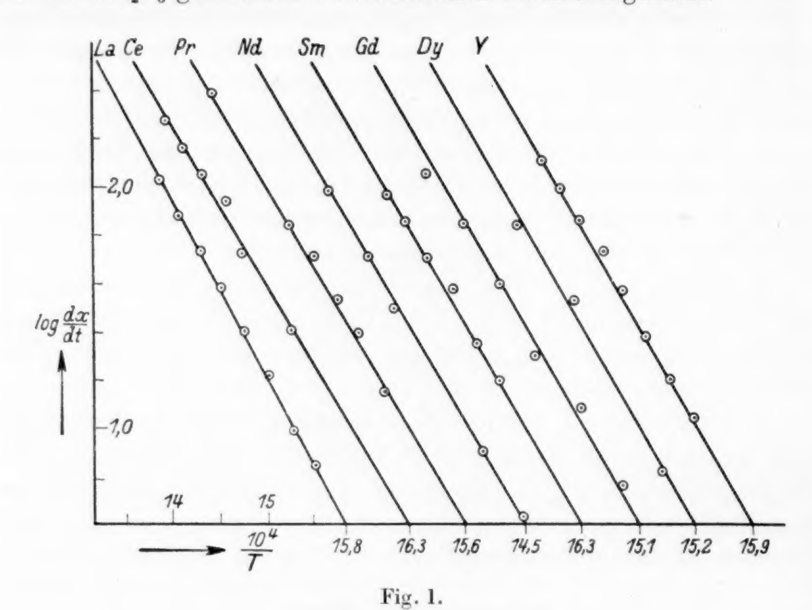


Fig. 1.

Bemerkungen zu Fig. 1.

Auf der Ordinate ist der Logarithmus der H_2-Bildungsgeschwindigkeit in mm³/sec Gas von 20° C aufgetragen. Zur besseren Übersicht sind für die verschiedenen Kurven jeweils verschiedene Nullpunkte für die Abszisse gewählt. An den Fusspunkten der Kurven ist der Wert für $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ angegeben.

Tabelle 1.

Katalysator	Nr. des Versuchs	Gramm Oxyd	q_H	q_s	p	$q \cdot p$	c_H	c_s
Sm_2O_3	I.	0·7	—	29·2	8	234	—	$4{\cdot}4 \cdot 10^4$
	II.	0·7	28·8	—	4	115	$1{\cdot}3 \cdot 10^4$	—
	III.	0·7	28·8	—	4	115	$1{\cdot}3 \cdot 10^4$	—
	IV.	0·7	—	30·2	3	91	—	$3{\cdot}2 \cdot 10^4$
	V.	1·2	—	28·8	2	58	—	$4{\cdot}8 \cdot 10^4$
	VI.	1·2	27·8	—	2	56	$2{\cdot}1 \cdot 10^4$	—
	VII.	1·2	30·2	—	6	181	$2{\cdot}1 \cdot 10^4$	—
	VIII.	1·2	—	32·9	9	246	—	$2{\cdot}0 \cdot 10^4$
	IX.	1·2	28·8	—	8	230	$1{\cdot}2 \cdot 10^4$	—

$$\frac{\sum q \cdot p}{\sum p} = q_{\text{mittel}} = 29{\cdot}9.$$

Erläuterungen zu Tabelle 1.

q_H = Aktivierungswärme, gemessen aus der Temperaturabhängigkeit der H_2-Bildung.

q_s = Aktivierungswärme, gemessen aus der Temperaturabhängigkeit der $(C_2H_4 + H_2)$-Bildung.

p = Anzahl der eine Kurve bestimmenden Messpunkte. Bei der Mittelung sind die einzelnen q-Werte mit dem Gewicht der Anzahl ihrer Messpunkte berücksichtigt.

c_H = Aktivität der Wasserstoffbildung.

c_s = Aktivität des gesamten Alkoholzerfalls, berechnet aus der $(C_2H_4 + H_2)$-Bildung.

Die c-Werte sind berechnet mit Einsetzung der jeweiligen Geschwindigkeitswerte für $T = 690$, der mittleren Aktivierungswärme von 30 kcal und Mol/sec als Geschwindigkeitseinheit, also nach der Gleichung

$$\log c = \frac{30 \cdot 10^3}{4.57}\, 14.5 \cdot 10^{-4} + \log \left[\frac{\text{mm}^3 \text{ Gas von } 20^\circ \text{ C}}{\text{sec}}\right]_{T=690} - \log 24 \cdot 10^6.$$

Die Versuche Nr. I bis IV, V bis VII, VIII bis IX sind jeweils mit demselben Katalysator vorgenommen. Zwischen IV und V wurde der alte Katalysator um 0·5 g neue Substanz vermehrt, zwischen VII und VIII die ganze Menge durch Lösen in HNO_3 in Nitrat übergeführt und durch Glühen wieder in Oxyd umgewandelt.

In Tabelle 2, Spalte 2 und 3 sind für alle untersuchten Elemente die Mittelwerte der Aktivierungswärmen und der Aktivitäten (c_s) aufgeführt.

Tabelle 2.

Katalysator	q in kcal	c_s	$\frac{C_2H_4}{H_2}$	$\frac{c_s - c_H}{c_H}$
La_2O_3	32·0	$3 \cdot 10^4$	—	1·0
Ce_2O_3	29·9	$0{\cdot}7 \cdot 10^4$	0·6	0·3
Pr_2O_3	30·2	$0{\cdot}8 \cdot 10^4$	1·3	2·5
Nd_2O_3	29·8	$1{\cdot}2 \cdot 10^4$	1·9	1·9
Sm_2O_3[1])	29·9	$1{\cdot}7 \cdot 10^4$	2·1	1·6
Gd_2O_3	29·7	$1{\cdot}5 \cdot 10^4$	0·9	1·5
Dy_2O_3	30·6	$1{\cdot}3 \cdot 10^4$	1·5	1·4
Yttererdengemisch[2])	30·4	$1{\cdot}0 \cdot 10^4$	—	1·2

[1]) c_s wurde hier nur aus Versuch Nr. VIII (vgl. Tab. 2) entnommen, da nur bei diesem die Herstellungsmethode mit der der übrigen Katalysatoren übereinstimmt.

[2]) Der Yttriumgehalt des Gemisches wurde in der Röntgenabteilung des hiesigen Instituts durch quantitative Röntgenspektralanalyse zu 55 Molproz. bestimmt. Ausserdem enthielt es hauptsächlich *Dy*, *Gd* und *Er*, sowie geringe Mengen *Eu*, *Tb*, *Ho*, *Tu* und *Yb*.

Erläuterungen zu Tabelle 2.

q ist aus allen gemessenen q_H- und q_s-Werten gemittelt (vgl. Tabelle 1).

c_s wurde in der bei Tabelle 1 angegebenen Weise unter Annahme einer mittleren Aktivierungswärme von 30 kcal bei Y und ΣCe und 32 kcal bei La berechnet. Alle Aktivitäten sind hier (zum Unterschied von Tabelle 1) unter der (nur annähernd gültigen) Annahme der Proportionalität mit der Menge Katalysator auf 1 g Substanz [(3)-Oxyd] umgerechnet.

Die 4. und 5. Spalte gibt das durch Analysen bestimmte (Spalte 4) bzw. das aus den Aktivitäten berechnete (Spalte 5) Verhältnis von Äthylen zu Wasserstoff im entstehenden Gasgemisch.

Die Tabelle 2 zeigt ein sehr gleichmässiges Verhalten der Ceride und der Yttererden in bezug auf Aktivierungswärme und Aktivität. Bei den letzteren liegt die maximale Streuung der Mittel durchaus in der Grössenordnung, die man bei Untersuchung chemisch identischer Substanzen findet. Die Aktivierungswärme des Lanthans ist etwas höher als die der übrigen Erden, doch liegt die Abweichung noch innerhalb der maximalen Fehler der Methode. Der Effekt stimmt im übrigen richtungsmässig mit dem Befund von GRIMM und SCHWAMBERGER[1]) überein, welche fanden, dass auch für ihre Reaktion die Aktivierungswärme von La-Salzen grösser als die von Y-Salzen ist.

In der 4. Spalte der Tabelle 2 ist das Verhältnis $C_2H_4 : H_2$ angegeben, wie es sich als Mittelwert aus Analysen, die bei verschiedenen Temperaturen und an verschiedenen Präparaten ausgeführt wurden, ergab. Dieser Quotient zeigt Schwankungen bis zu 100% bei derselben Erde. Ein systematischer Gang mit der Temperatur war jedoch nicht festzustellen, was wiederum auf eine gleiche Temperaturabhängigkeit, also gleiche Aktivierungswärme beider Reaktionen schliessen lässt.

Es gilt

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = c_{\ddot{A}} \cdot e^{-\frac{q_1}{RT}}$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = c_H \cdot e^{-\frac{q_2}{RT}}.$$

Da $q_1 = q_2$, ist das Verhältnis der in gleichen Zeiten gebildeten Mengen

$$[C_2H_4] : [H_2] = c_{\ddot{A}} : c_H, \qquad (2)$$

also gleich dem Verhältnis der Aktivitäten. Da die Aktivität eine ungemein empfindliche Grösse ist, ist die Inkonstanz des Quotienten

[1]) H. G. GRIMM und E. SCHWAMBERGER, Réunion internat. de chimie physique, Rapports et discussions, S. 214. Paris 1929.

nicht erstaunlich. Schon SABATIER und MAILHE[1]) wiesen darauf hin, dass sich das Verhältnis Äthylen zu Wasserstoff mit der Vorbehandlung des Katalysators ändere. Es scheint also, als ob die beiden Reaktionen an verschiedenen Bezirken des Katalysators vor sich gingen, was mit dem Befund von HOOVER und RIDEAL[2]) an Thoriumoxyd, welche durch verschiedene Kontaktgifte die eine oder andere Reaktion vergiften konnten, gut übereinstimmt. Der Quotient lässt sich ausserdem auch gemäss Gleichung (2) aus den gefundenen Aktivitäten c_H und c_s berechnen:

$$\frac{c_{\ddot{A}}}{c_H} = \frac{c_s - c_H}{c_H}.$$

Der so gefundene Wert zeigt grössenordnungsmässig Übereinstimmung mit den durch Analyse bestimmten Werten. Es fällt auf, dass beim Cer das Verhältnis besonders niedrig ist. Ob dem eine prinzipielle Bedeutung zuzuschreiben ist, ist jedoch nach dem bisher vorliegenden Material noch nicht zu entscheiden.

II. Andere Oxyde der dritten Gruppe.

Zum Vergleich mit den im ersten Teil beschriebenen Messungen wurden noch einige andere Oxyde der dritten Gruppe in gleicher Weise untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Katalysator	q in kcal	c_s
Al_2O_3	13	$1{\cdot}1 \cdot 10^0$
In_xO_y	23	$0{\cdot}7 \cdot 10^3$
Sc_2O_3	29	$1{\cdot}4 \cdot 10^4$

Die einzelnen Zahlen sind nicht so zuverlässig, wie die in Tabelle 2 gegebenen, da sie nur aus wenigen orientierenden Versuchen entnommen sind. Während es sich beim Aluminium und Scandium um (3)-Oxyde handelt, wird Indiumoxyd bereits stark reduziert [siehe z. B. ABEGG-AUERBACH[3])]. Trotz der chemischen Unbestimmtheit der Reduktionsprodukte war es jedoch möglich, ein Produkt zu erhalten, das sich katalytisch reproduzierbar verhielt, nachdem man die Re-

[1]) SABATIER und MAILHE, Ann. Chim. Phys. (8) **20**, **341**. 1910. [2]) HOOVER und RIDEAL, J. Amer. Chem. Soc. **49**, **104**, **116**. 1927. [3]) ABEGG-AUERBACH, Handb. d. anorgan. Chem. [I] **3**$_1$, **390**.

aktion längere Zeit bei 400° C hatte gehen lassen. Scandium ergab leider zunächst sehr unreproduzierbare Werte, was wahrscheinlich mit seiner Neigung, CO_2 und H_2O anzuziehen, zusammenhängt. Ein aus dem Nitrat bei 650° C hergestelltes Oxyd, das sorgfältig vor der Berührung mit Luft geschützt blieb, zeigte schliesslich ein reproduzierbares Verhalten. Die Werte der Tabelle beziehen sich auf dieses Präparat.

Indium- und Scandiumoxyd katalysieren die beiden Zerfallsreaktionen des Alkohols nebeneinander, Aluminiumoxyd dagegen fast ausschliesslich die Äthylenbildung (Sabatier). Der Zerfall am Aluminiumoxyd begann mit merklicher Geschwindigkeit bei etwa 220° C, bei 330° C war die Zersetzung vollständig. Eine weitere Erhöhung der Temperatur ergab keine Vermehrung der Gasbildung, da hier kein Aldehyd gebildet wird und infolgedessen auch keine Aldehydzerfallsprodukte auftreten.

Man sieht aus Tabelle 2 und 3, dass die Aktivierungswärmen von Aluminium zum Indium und vom Scandium zum Lanthan ansteigen, während sich die Ceride, wie auch in anderen Eigenschaften, dem Yttrium ähnlich verhalten.

Die Aktivitäten steigen in derselben Reihenfolge, wie die Aktivierungswärmen. Dieser Anstieg, den auch Grimm und Schwamberger bei ihren Versuchen fanden, erscheint nicht so erstaunlich, wenn man bedenkt, dass q in die Berechnung von c exponentiell eingeht. Würde eine Änderung von q keine gleichgerichtete Änderung von c bedingen, so käme man zu sehr extremen Folgerungen. Hätte z. B. Lanthan die gleiche Aktivität wie Aluminium, so wäre die Aktivierungswärme 32 am Lanthan gar nicht messbar, da die Reaktion erst über 1100° abs. mit messbarer Geschwindigkeit verlaufen würde, einer Temperatur also, bei der der Alkohol vermutlich schon homogen zerfallen ist. Andererseits würde eine Aktivität wie die des Lanthans kombiniert mit der Aktivierungswärme des Aluminiums zu einem Katalysator führen, der bereits bei — 20° C den Alkoholzerfall einleiten würde.

Es scheint also, dass ein diese extremen Verhältnisse ausgleichender Zusammenhang zwischen Aktivität und Aktivierungswärme besteht, wenigstens soweit es sich um vergleichbare Katalysatormaterialien handelt. Hinshelwood[1]) hat zwar für den Ameisensäure-

---

[1]) Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, deutsch von Pietsch und Wilcke, S. 169. Leipzig 1927.

zerfall an Glas und einer Reihe von Metallen gezeigt, dass ein solcher Zusammenhang nicht besteht; doch ist hier das zu vergleichende Katalysatormaterial so verschieden, dass schon die Adsorptionsdichten (es handelt sich um eine Reaktion erster Ordnung) grössenordnungsmässig verschieden sein können.

Die Abhängigkeit der Aktivität von der Aktivierungswärme ist sogar stärker als linear, also stärker, als es etwa eine Anwendung der DUSHMANschen Formel verlangen würde. Sie lässt sich vielmehr annähernd durch die Gleichung

$$c_s = A \cdot e^{\frac{q}{a}} \tag{3}$$

wiedergeben. Setzt man $A = 10^{-3}$, so erhält man für a die in Tabelle 4 angegebenen Werte.

Tabelle 4.

Katalysator	a
Al_2O_3	4·3
In_xO_y	3·9
Sc_2O_3	4·2
Y_2O_3	4·3
$(\Sigma Ce_2)O_3$	4·3
La_2O_3	4·3

Man sieht, dass die Gleichung (3) hier gut erfüllt ist. Sogar Indium fällt trotz der schon erwähnten Besonderheiten nur wenig heraus.

Auch die Resultate von GRIMM und SCHWAMBERGER gestatten eine derartige Auswertung. Diese Autoren geben nur ein relatives Mass der Aktivität an, d. h. ihre Werte sind noch mit einem Zahlenfaktor multipliziert. Schreiben wir

$$c' = B \cdot e^{\frac{q}{b}}$$

und setzen $B = 1$, so erhalten wir nach Tabelle IV der zitierten Arbeit für die Chloride folgende b-Werte (Tabelle 5):

Tabelle 5.

Einwertig		Zweiwertig		Drei- und vierwertig	
$LiCl$	3·5	$MgCl_2$	3·2	YCl_3	2·8
$NaCl$	3·7	$CaCl_2$	3·0	YCl_3	2·6
$AgCl$	3·3	$SrCl_2$	3·2	$LaCl_3$	2·3
$TlCl$	3·4	$BaCl_2$	2·9	$CeCl_3$	2·7
		$PbCl_2$	3·5	$ZrCl_4$	2·5

Die b-Werte sind für alle Chloride in derselben Grössenordnung und für Salze gleicher Wertigkeit befriedigend konstant, namentlich, wenn man bedenkt, dass die zugehörigen c'-Werte sich über acht Zehnerpotenzen erstrecken.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, dass der katalytische Alkoholzerfall an seltenen Erdoxyden sowohl in der Richtung der Äthylen- wie der Wasserstoffbildung verläuft. Für beide Reaktionen ergab sich dieselbe Aktivierungswärme.

2. Beim Zerfall an Oxyden von *Ce*, *Pr*, *Nd*, *Sm*, *Gd*, *Dy* und an einem Yttererdengemisch liessen sich keine wesentlichen Unterschiede der Aktivierungswärme oder der Aktivität feststellen. Der Mittelwert der Aktivierungswärme ergab sich zu 30 kcal/Mol.

3. Die Untersuchung der katalytischen Wirksamkeit anderer Oxyde der dritten Gruppe ergab ein Ansteigen der Aktivierungswärme der Alkoholzerfallsreaktion in der Richtung *Al*—*In*—*Sc*—*Y*—*La*.

4. Die Aktivität c der Katalysatoren steigt in derselben Richtung wie die Aktivierungswärme q an. Es lässt sich für die untersuchte Reaktion an den verwendeten Katalysatoren eine Abhängigkeit von der Form

$$c = A \cdot e^{\frac{q}{a}}$$

experimentell bestätigen. Auch die Versuche von Grimm und Schwamberger über die Zersetzung von Äthylchlorid an Chloriden lassen sich nach dieser Formel auswerten.

Die Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg auf Anregung von Herrn Prof. v. Hevesy ausgeführt. Herrn Prof. v. Hevesy bin ich für die Förderung der Arbeit und die Überlassung kostbarer Präparate zu grossem Dank verpflichtet.

Über einen möglichen Zusammenhang zwischen Aktivierungswärme und Aktivität bei Kontaktkatalysen.

Von

E. Cremer und G.-M. Schwab.

(Eingegangen am 8. 8. 29.)

Es wird versucht, eine in vorstehender Arbeit experimentell gefundene Beziehung theoretisch zu deuten.

Aus der Analogie der beiden Formeln:

$$c = k \cdot e^{-\frac{q}{RT}} \quad (1) \qquad \text{und} \qquad c = A \cdot e^{\frac{q}{a}} \quad (2)$$

ersieht man, dass für alle Substanzen, für die (1) und (2) gelten, eine charakteristische Temperatur Θ existieren muss, $\Theta = \frac{a}{R}$, bei der $k = A$ wird. Das bedeutet z. B. bei der in vorstehender Arbeit behandelten Alkoholspaltung, dass die Geschwindigkeit bei einer Temperatur $\Theta = \frac{4300}{4 \cdot 57} = 940°$ abs. an allen untersuchten Oxyden der dritten Gruppe dieselbe ist. Da die heterogene Reaktion bei dieser Temperatur wegen spontanen Zerfalls nicht messbar ist, hat diese Temperatur zunächst nur rein formale Bedeutung.

Θ ist nun etwa die Temperatur eines rotglühenden Tiegels, d. h. die Herstellungstemperatur der verwandten Katalysatoren. Dafür gibt vielleicht die im folgenden skizzierte Überlegung eine plausible Deutung:

Der Bruchteil aktiver Zentren der Überschussenergie E in einer Oberfläche ist im Gleichgewicht proportional $e^{-\frac{E}{R\Theta}}$. Bedenkt man, dass von Substanz zu Substanz eine Steigerung von E eine Senkung von q bewirkt, und nimmt man an, dass beide Änderungen im gleichen Betrage erfolgen, so kann man den Bruchteil aktiver Zentren und damit die Aktivität proportional $e^{\frac{q}{R\Theta}}$ setzen.

In einer demnächst erscheinenden Mitteilung soll eingehender über diese Zusammenhänge berichtet werden.

Freiburg i. Br. und München, 5. August 1929.

Theoretische und experimentelle Untersuchung über Verdampfung binärer Gemische. I.

Methode der Bestimmung von Verdampfungswärmen reiner Flüssigkeiten und Lösungen.

Von

M. S. Wrewsky.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 7. 29.)

Es ist eine Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme einheitlicher Flüssigkeiten sowie von Lösungen bei konstanter Temperatur ausgearbeitet. Die Methode gründet auf der Messung der Dampfmenge, die beim Durchleiten trockener Luft der Flüssigkeit entnommen wird, sowie auf der Messung der zur Kompensation der entstehenden Abkühlung nötigen Wärmemenge. Es wurden mittels dieser Methode die Verdampfungswärmen von Wasser bei 79·3° sowie einer 53·66%igen wässerigen Lösung von H_2SO_4 experimentell bestimmt.

Um die Erscheinung der Lösungsbildung vom Standpunkt ihrer Energetik aus zu charakterisieren, müssen wir, wie bekannt, die Abhängigkeit der Dampfdrucke von Konzentration und Temperatur, sowie die thermischen Effekte während der Komponentenmischung bei denselben Temperaturen kennen.

Das bisher gesammelte experimentelle Material enthielt eine grosse Anzahl Daten über die Dampfdrucke bei verhältnismässig hohen Temperaturen, während die vorhandenen thermochemischen Bestimmungen sich nur auf Zimmertemperatur beziehen (Thomsen, Berthelot, Rümelin u. a.). Infolgedessen können diese beiden Beobachtungsreihen in vielen Fällen nicht untereinander in Einklang gebracht werden und schliesslich bleibt das grosse und sehr wichtige mittels Dampfspannungsmessungen gesammelte Material für die Theorie unausgenutzt.

Vor einigen Jahren ist es mir gelungen, eine Reihe thermochemischer Beobachtungen über die Bildung wässeriger Lösungen von HCl und NH_3[1]) bei verhältnismässig hohen Temperaturen durchzuführen, und nach Zusammenstellung der erhaltenen Ergebnisse mit

---

[1]) Z. physikal. Chem. **112**, 83. 1924.

den Werten des Dampfdruckes, einige thermodynamische Schlussfolgerungen über diese Systeme zu ziehen.

Da ich eine weitere Entwicklung des die thermischen Erscheinungen in den Lösungen bei höherer als Zimmertemperatur charakterisierenden Materials vorsah, fasste ich den Entschluss, das Problem von einer anderen Seite anzugreifen, und anstatt von Messungen von Bildungswärmen der Lösungen solche der Zersetzungswärmen anzustellen, d. h. die Verdampfungswärme der Lösungen zu messen.

Im allereinfachsten Falle, wo das Lösungsmittel allein in Dampf übergeht, stellt die Verdampfungswärme in der Lösung die Summe zweier Wärmemengen dar: 1. der Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels und 2. der sogenannten differentiellen Verdünnungswärmen, d. h. Wärmemengen, die bei Zusatz von 1 g Lösungsmittel zu einer grossen Lösungsmenge frei wird. Infolgedessen, nachdem wir bei konstanter Temperatur die Verdampfungswärme l der Lösung und des Lösungsmittels l_0 bestimmt hatten, erhielten wir aus der Differenz $l - l_0$ die differentielle Verdünnungswärme der Lösung.

Die von mir ausgearbeitete Methode der Verdampfungswärmemessung von reinen Flüssigkeiten und Lösungen beruht auf folgenden Erwägungen. Stellen wir uns vor, dass ein beständiger Strom trockener Luft ununterbrochen durch die Flüssigkeit streicht. Der Verdampfung wegen muss die Temperatur der Flüssigkeit fortwährend sinken. Wenn wir sie gleichzeitig mittels des durch eine in die Flüssigkeit eingetauchte Spirale durchgehenden elektrischen Stroms anwärmen, so bleibt, falls die zugeführte Wärme der abgegebenen gleich ist, die ursprüngliche Temperatur unverändert. Deswegen sind alle Ergebnisse zur Berechnung der Verdampfungswärme der untersuchten Flüssigkeit, ob sie rein oder aus mehreren Stoffen gemischt sein mag, vorhanden, nachdem die Menge der elektrischen Energie, die den Verdampfungsverlust ersetzt, und die Menge des kondensierten Dampfes festgestellt sind. Die Aufgabe bestand also im Konstruieren eines Apparats, der es ermöglichen könnte, vor Beginn des Versuchs die Temperaturkonstanz mittels Regulierung des erwärmenden Stroms und der Luftgeschwindigkeit festzustellen, dann aber im Laufe eines gewissen Zeitraums isothermisch zu verdampfen und das Destillat zu sammeln.

Die von mir angestellten Versuche zeigten, dass ein weiter unten beschriebener Destillationsapparat — ein Calorimeter — diesen Umständen entspricht (Fig. 1).

Destillationsapparat, Vorlage und Umhüllungen.

Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einem breithalsigen und dünnwandigen, mit Gummistopfen verschliessbaren Kolben von 0·5 Liter. Durch den Stopfen gehen: 1. ein zur Einführung des trockenen Luftstroms dienendes Rohr *d* (Fig. 1), 2. eine Glasmuffe *g*, die Vorlage *e*, in der sich die kondensierten Dämpfe sammeln, 3. ein Reserverohr zur Herausleitung von Luft und Dampf während der vorhergehenden Regulierung der Erwärmung und der Verdampfungsgeschwindigkeit (nicht abgebildet), 4. die Enden der mit Quecksilber gefüllten und als Erwärmer dienenden Glasspirale *c*, 5. ein Beckmann-Thermometer und 6. eine mittels Quecksilberverschluss isolierte Muffehülse als Führung für den Rührer.

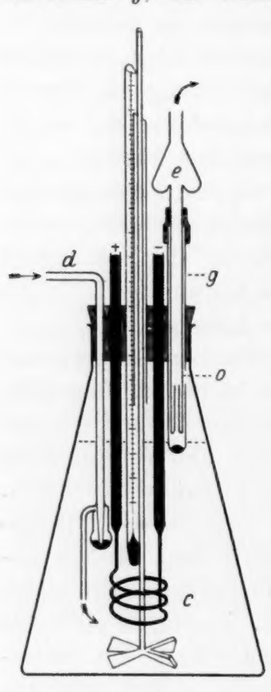


Fig. 1.

Um das Eindringen der Dämpfe und ihr Kondensieren innerhalb des Einführrohres zu verhindern, wird dessen unteres Ende in Quecksilber, durch das die Luft vor dem Eintritt in den Apparat durchstreicht, eingetaucht. Nach dem Durchstreichen der Flüssigkeit zieht die Luft samt den Dämpfen entweder durch einen während der Regulierung der Stromstärke und der Geschwindigkeit des Luftstroms geöffneten Reserveausgang, oder durch die Muffe und die Vorlage, wo der Dampf sich kondensiert. Als Vorlage dient das mit dem Chlorcalciumrohr verbundene Glasrohr. In sein unteres Ende ist ein kurzes inneres Rohr eingeschmolzen, dass die abfliessenden Tropfen verhindert, in die Flüssigkeit einzudringen, so dass sie sich im ringförmigen Raum über der Eingangsöffnung sammeln. Um die Vorlage vor Bespritzung zu hüten, sowie auch im beliebigen Moment sie mit dem Destillationsapparat in Verbindung bringen zu können, wird die Vorlage durch Kautschuk in ein unbewegliches, am unteren Ende zugeschmolzenes Glasrohr — die Muffe *g* — eingestellt. Seine Wand wird mit einer seitlichen Öffnung *o*, durch die Dampf und Luft streichen, versehen. Ein wenig Quecksilber wird in diese Muffe eingegossen.

Das Senken der Vorlage bis zum Boden der Muffe ermöglicht das Schliessen ihrer Ausgangsöffnung, ihr mässiges Aufheben aber die Verbindung mit dem Innenraum des Calorimeters. Diese Einrichtung erlaubt, den Versuch zu beliebiger Zeit zu beginnen und zu unterbrechen. Nach Beendigung des Versuchs wird die Vorlage herausgezogen und samt dem Chlorcalciumrohr gewogen.

Das Glascalorimeter ist in ein vernickeltes Gefäss eingesetzt, das seinerseits in einem doppelwandigen, mit hohlem Deckel ver-

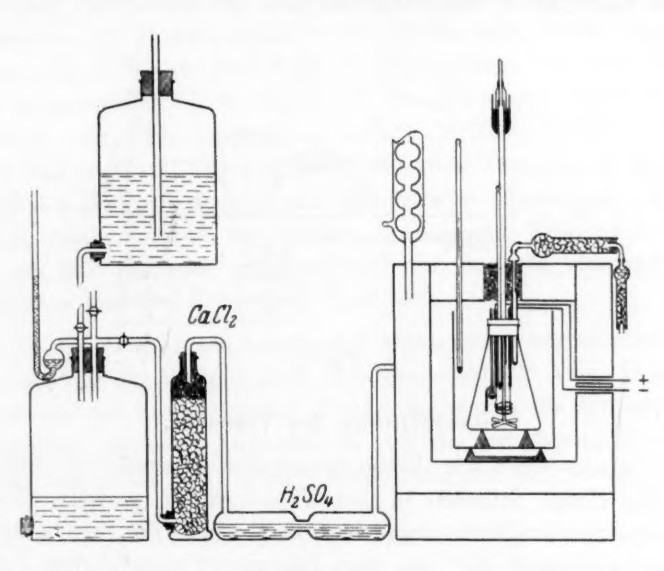


Fig. 2.

sehenen Messingthermostaten sich befindet (Fig. 2). Innerhalb der Umhüllungswände befindet sich siedende Flüssigkeit. Durch die Doppelwände des Thermostaten gehen zwei dicke, als Elektroden dienende Kupferstangen und ein aus dem Gasometer getrocknete Luft zuführendes Rohr. Die Luft wird in einer im Thermostaten befindlichen Bleispirale erwärmt.

Elektrische Messungen.

In der beigegebenen Fig. 3 ist das Schema der Leitungsanordnung zu sehen. Um den Quecksilberfaden der Spirale, deren Widerstand 1 bis 2 Ω beträgt, zu erwärmen, wird der Strom zweier Bleiakkumula-

toren in den Hauptkreis *R, b, c, h, j, k, l, g* geleitet, welcher den Erwärmer, das Voltmeter und das Amperemeter einschliessen.

Um geringe Schwankungen der Stromstärke, die bisweilen im ersten Augenblick nach Stromkreisschliessung zu bemerken sind, zu beseitigen, wird einige Minuten vor Beginn des Destillationsversuchs der Strom statt durch die Spirale in den Hilfskreis *R, b, c, d, r, f, g*, welcher einen demjenigen des Hauptkreises gleichen Widerstand hat, zugeleitet. Im Anfangsmoment des Versuchs aber wird der Strom auf das Calorimeter umgeschaltet.

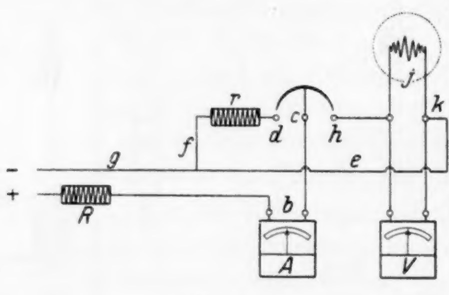


Fig. 3.

Durchführung des Versuchs.

Die etwas über die Versuchstemperatur erwärmte Flüssigkeit wurde für einige Stunden in den Thermostaten gestellt. Nachdem der Temperaturausgleich eingetreten war, wurde die Stromstärke und die Geschwindigkeit der aus dem Gasometer zugeführten Luft einreguliert. Die Luft und der Dampf wurden während der Regulierung nicht durch die Vorlage, sondern durch ein Nebenrohr herausgelassen. Nachdem ich die Stromstärke und die Geschwindigkeit der Verdampfung (mittels Drehen des Reservehahns) festgestellt hatte, unterbrach ich das Zufliessen des Wassers in das Gasometer, sowie das Erwärmen der Spirale, und schloss dann den Reserveausgang für den Dampf. Nach Verlauf einiger Zeit wurde 10 Minuten lang der Temperaturgang notiert (erste Periode). Einige Minuten vor Beginn der Hauptperiode schloss ich den Strom über den Reservekreis und $^1/_2$ Minute vor Beginn zog ich die Vorlage aus der Muffe. Im Schlussmoment der ersten Periode wurde der Strom zum Calorimeter umgeschaltet, gleichzeitig begann das Durchstreichen der Luft mit vorher eingestellter Geschwindigkeit. Jede Minute wurden die Thermometer

und die elektrischen Messgeräte abgelesen. Falls die Temperatur sich im Verlauf der Hauptperiode noch etwas änderte, wurde mit Hilfe einer nachträglichen Regulierung der Luftstromgeschwindigkeit die Amplitude der Schwankungen allmählich verringert; weil aber die Schwankungen nach sorgfältiger vorläufiger Regulierung ihrer Grösse nach gering und gewöhnlich ihrem Vorzeichen nach einander entgegengesetzt waren, war es möglich, diese Schwankungen unberücksichtigt zu lassen.

Je nach der Grösse des Dampfdruckes der untersuchten Flüssigkeit dauerte die Hauptperiode 5 bis 20 Minuten, dabei wurde ein Volumen von 1 bis 4 Liter Luft durchgetrieben und 0·3 bis 1·3 g Dampf kondensiert. Nach Ablauf der Hauptperiode wurde während 10 Minuten der Temperaturgang notiert (dritte Periode). In den meisten Fällen gelang es nicht, die erwünschte Temperatur im letzten Moment der Hauptperiode genau festzustellen. Deswegen wurde unmittelbar nach Verlauf der dritten Periode die Flüssigkeit mittels Strom um 0·5° bis 1·00° erwärmt und der gesamte Wasserwert des Calorimeters und der Flüssigkeit bestimmt.

Falls der Versuch bei konstanter Temperatur verlief und in dem Schlussmoment der Hauptperiode die Temperatur t_f° etwas höher oder niedriger als die ursprüngliche t_0° war, so wurde die Grösse Q', die Wärmemenge, die nach Angaben der elektrischen Messgeräte und der Stoppuhr berechnet war, mittels einführung der Korrektion

$$q = (t_f^\circ - t_0^\circ)\, w$$

korrigiert, wobei w der Wärmewert des Systems ist.

Falls aber der Versuch unter gleichmässigen Temperaturänderungen ausgeführt wurde, das ist der öftere Fall, so wurde die Temperatur bei Ablauf der Hauptperiode t_f° im voraus aus dem Temperaturgradienten, der von den Ablesungen der ersten Periode und der Dauer der Hauptperiode bekannt war, berechnet.

Falls aber die Feststellung dieser vorausberechneten Temperatur nicht gelang und die gefundene Temperatur $t_f'^\circ$ sich von der t_f° unterschied, betrug die eingeführte Korrektion $q = w \cdot (t_f^\circ - t_f^{\circ\prime})$.

Grösserer Klarheit wegen führe ich die ausführliche Notierung der Temperaturen eines der Versuche und die Berechnung der ausgeführten Korrektion an.

Tabelle 1.

Zeitdauer in Minuten	Temperatur in Graden	Zeitdauer in Minuten	Temperatur in Graden	Zeitdauer in Minuten	Temperatur in Graden
1	4·164	11	$4{\cdot}170 = t_0^\circ$	29	4·177
2	4·165	12	4·170	30	4·178
3	4·165	13	4·150	31	4·178
4	4·166	14	4·156	32	4·179
5	4·166	15	4·170	33	4·180
6	4·167	16	4·178	34	4·180
7	4·168	17	4·178	35	4·181
8	4·169	18	4·176	36	4·181
9	4·169	19	4·174	37	4·182
10	4·170	20	4·171	38	4·182
—	—	21	4·172		
		22	4·176		
		23	4·179		
		24	4·181		
		25	4·185		
		26	4·188		
		27	4·184		
		28	$4{\cdot}177 = t_f^\circ$		

Aus den Zahlen dieser Tabelle ist ersichtlich, dass im Laufe der ersten 10 Minuten in der ersten Periode die Temperatur durchschnittlich um 0·0006° in der Minute stieg; der Versuch begann bei $t_0^\circ = 4{\cdot}170$ und nach 17 Minuten wurde er bei $t_f^\circ = 4{\cdot}177^\circ$ beendet, nachdem ergab sich eine Steigung von 0·0005° in der Minute. Der mittlere Gradient der ersten und dritten Periode ist gleich 0·00055. Falls die zugeführte Wärmemenge genau die Abkühlung kompensierte, würde t_f° sich zu $t_0^\circ + 17 \cdot 0{\cdot}00055 = 4{\cdot}179^\circ$ ergeben. Tatsächlich war es aber 4·177° (Ablesung 28); daher entspricht das Heizdefizit 0·002°. Diese Zahl mit dem Wärmewert des Apparats und der Flüssigkeit multiplizierend, erhalten wir eine Korrektion von $q = +0{\cdot}8$ Cal.

Zum Schluss teile ich die Ergebnisse von vier Bestimmungen der Verdampfungswärme des Wassers bei 79·3° und die Ergebnisse einiger Orientierungsversuche mit Wasserlösungen von H_2SO_4 bei 96·5° mit.

Tabelle 2.

Verdampfungswärme des Wassers bei 79·3°.

Ampère	Volt	τ Sek.	Q' Kalorien	q	m	$\frac{Q}{m}$	Δe	l_0	Mittelwert
2·298	2·473	420·0	570·5	— 0·5	1·0170	560·5	— 8·4	552·1	552·4
2·282	2·452	480·2	642·2	+ 3·1	1·1523	560·0	— 8·4	551·6	
2·465	2·658	600·0	939·6	0·0	1·6740	561·3	— 8·4	552·9	
2·280	2·449	600·2	801·0	— 0·5	1·4256	561·5	— 8·4	553·1	

Q' bedeutet die aus den Angaben der Messgeräte berechnete Wärmemenge ohne Einführung der Korrektion q. Q ist die korrigierte Wärmemenge, m das Gewicht des Destillats, Δe die Korrektion auf Energieverlust in den Abzweigungen und Abschnitten des Stromkreises zwischen den Klemmen des Voltmeters und der Spirale, l_0 die Verdampfungswärme des Wassers.

Die aus vier Versuchen erhaltene mittlere Verdampfungswärme bei 79·3° beträgt 552·4 Cal. Nach der Formel von Henning[1]) ist für 79·3° $l_0 = 552{\cdot}0$ cal (Differenz 0·4 cal). Die Abweichungen der einzelnen Resultate vom Mittelwert übertreffen nicht 0·8 cal.

Die Untersuchung der 53·66%igen Wasserlösung von H_2SO_4 ergab bei 96·5° folgende Werte:

Tabelle 3.

Verdampfungswärme der 53·66%igen Wasserlösung von H_2SO_4.

Nr.	Ampère	Volt	τ Sek.	Q' Kalorien	q	m	$\frac{Q}{m}$	Δe	l_0	Mittelwert
1	1·810	2·114	420·0	384·1	+ 0·4	0·6353	605·2	− 9·1	596·1	
2	1·808	2·112	540·3	493·1	+ 3·0	0·8207	604·4	− 9·1	595·3	595·1
3	1·840	2·146	600·1	566·3	0·0	0·9392	603·0	− 9·0	594·0	

Diese Daten, hauptsächlich aber die in der folgenden Mitteilung beschriebenen Ergebnisse der systematischen Untersuchungen der Wasserlösungen von HCl, und schon publizierte Untersuchungen[2]) der Wasserlösungen von H_2SO_4, haben es erwiesen, dass die ausgearbeitete Methode in gleichem Masse zur Bestimmung der Verdampfungswärme der Lösungen, als auch zur Bestimmung dieser Werte der reinen Flüssigkeiten anwendbar sei. Mit gleichem Erfolg wird die verhältnismässig konstante Versuchstemperatur festgestellt, und die eingeführte Korrektion q übertrifft nicht die für das Wasser angegebenen Grenzen. Unter den Ergebnissen wiederholter Versuche waren allerdings in manchen Fällen grössere Differenzen, als in den für das Wasser eben angeführten Daten. Der Grund dieser Erscheinung ist die grössere Dauer des Destillationsprozesses und die ge-

[1]) Henning, Ann. Physik **21**, 878. 1906. **58**, 759. 1919. [2]) M. Wrewsky und B. Nikolsky, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **59**, 77. 1927.

ringere Menge des gesammelten Destillats. Seine Wirkung kann mittels Vergrösserung der Lösungs- und Destillatmengen ebenso auch durch Beseitigung der verhältnismässig grossen Temperaturschwankungen im Arbeitsraum, die ich nicht völlig vermeiden konnte, abgeschwächt sein.

Zum Schluss halte ich mich für verpflichtet, meinem Mitarbeiter B. P. Nikolsky für seine wesentliche Unterstützung bei der Ausarbeitung der Methode, meine innige Anerkennung auszusprechen.

Leningrad, Universitätslaboratorium für physikalische Chemie.

Thermische Revisionen I.

Von

W. A. Roth.

(Eingegangen am 26. 8. 29.)

Exakte thermochemische Daten bleiben auch weiterhin wichtig; in der anorganischen Thermochemie bestehen unerwartete Unsicherheiten, so dass eine systematische Neubearbeitung mit modernen Hilfsmitteln, aber sicherer analytischer Grundlage nötig erscheint. Der Zusammenhang mit den Ordnungszahlen erlaubt vielfach eine gute Kontrolle der Daten.

I. Thermochemische Methodik, Ordnungszahl und Bildungswärme.

Exakte thermochemische Messungen gelten zur Zeit vielfach nur als ehrsames Handwerk und werden daher häufig weniger geachtet, als kühne Spekulationen auf atomphysikalischer Grundlage. Bei diesen besteht aber wohl die Gefahr, dass der theoretische Physiker und Spektrologe bereits zu neuen, komplizierteren Bildern und Vorstellungen gelangt ist, während der Chemiker noch die bestechend einfachen Schemata benutzt, wie sie aus den RUTHERFORD-BOHRschen Anschauungen folgen. Es besteht ferner die Gefahr, dass ein nicht mehr experimentell eingestellter Chemiker auf Grund kühner Spekulationen eine Experimentalgrösse berechnet, die unter den in der Literatur tabellierten zwar vorkommt (diese streuen ja oft stark), aber dass er auf Grund seiner Spekulationen einen Wert für richtig erklärt, dem der kritische Experimentator aus wohlerwogenen Gründen (Versuchsanordnung, Eichung, Ausgangsmaterial, Analyse) misstraut.

Wie unsicher speziell in der anorganischen Thermochemie viel benutzte Daten sind, ist des öfteren betont; für die Bildungswärmen der Verbindungen des Mangans, Eisens und Nickels ist es kürzlich wieder experimentell bewiesen[1]).

Ich halte es daher zwar nicht für modern, aber für zeitgemäss, die wichtigsten anorganischen Bildungswärmen experimentell nachzuprüfen. Diese Veröffentlichung soll die erste einer grösseren Reihe sein. Aus den hier veröffentlichten Daten geht wohl hervor, dass der anscheinend imposante Bau der anorganischen Thermochemie auf ziemlich tönernen Füssen ruht. Dabei sind Wärmetönungen für jeden, der misst oder rechnet, mag er nun ein neues Verfahren ausarbeiten

[1]) W. A. ROTH und Mitarbeiter, Z. angew. Chem. 1929.

oder nur den Wirkungsgrad eines Prozesses wissen wollen, die Grundlage. Die Thermochemie ist meiner — vielleicht subjektiven — Meinung nach das Skelett der technischen und theoretischen Chemie, und wer dies Skelett festigen hilft, scheint mir, so kühn und blendend manche moderne Spekulationen sein mögen, nützliche Arbeit zu leisten.

Zur exakten anorganischen Thermochemie gehört folgendes: reine, auch physikalisch wohldefinierte Ausgangsstoffe, saubere Umsetzung, exakte Bestimmung der Reaktionsprodukte, einwandfreie Eichung der Apparatur, Benutzung sicherer Hilfssubstanzen und saubere thermochemische Arbeit.

Ein Genie weist neue Wege, aber auch auf einem alten Wege ist, falls jene Bedingungen erfüllt sind, noch gar manches zu holen. Ich habe mit meinen Mitarbeitern zunächst die calorimetrische Bombe benutzt; Resultate, die nach anderen Methoden gefunden sind, folgen später. Der Wasserwert unserer Apparatur, d. h. die Calorien pro Grad des benutzten Thermometerindividuums in dem (konstant gehaltenen) Temperaturbereich, wurde in der üblichen Weise mit Benzoesäure (vom Bureau of Standards oder von Kahlbaum-Verkade), mit Salicylsäure oder mit unserer oft benutzten Hilfssubstanz, Paraffinöl, genau bestimmt, so dass eine nennenswerte Unsicherheit kaum vorliegen dürfte. Die Verbrennungswärme des Paraffinöls (10982 ± 2 cal/g) war so oft, mit verschiedenen Calorimetern, Bomben und Thermometern und von verschiedenen Mitarbeitern bestimmt, dass wir uns nicht zu scheuen brauchten, wenn nötig, auch etwas mehr davon zu verwenden; es gibt aber günstige Fälle, wo man jeder Hilfssubstanz entraten kann (z. B. Verbrennung von *Al* oder *Si*).

Die Ausgangssubstanzen verschafften wir uns aus den besten Quellen und fanden dabei überall das freundlichste Entgegenkommen, wofür auch an dieser Stelle nochmals gedankt sei. Gute Analysen waren selbstverständlich, oft aber, wenn das Reaktionsprodukt einheitlich, nur etwas unverbrannte Substanz beigemischt war, genügte eine genaue Bestimmung der Sauerstoffaufnahme durch Wägung. Der so berechnete Wert war (siehe die später folgenden Zahlen für Chrom) identisch mit dem, der sich aus der Analyse des Verbrennungsproduktes ableitete.

Unsere Resultate sind fast durchweg höher als die bisher gefundenen. Man sieht daraus, dass es nicht genügt, für die Eichwerte, z. B. von Berthelot und Thomsen eine konstante Korrektur (meist nach unten) anzubringen, sondern dass vielfach noch andere Fehler-

quellen vorliegen. Die von Herrn G. BECKER und mir bestimmte Bildungswärme von Zirkondioxyd ist sogar ganz erheblich höher, als der einzige bisher vorliegende Wert. Diesen erklärte ich[1]) vor einiger Zeit für falsch und interpolierte aus der Kurve Ordnungszahl—Bildungswärme einen um etwa 50% höheren. Unser Befund hat die Voraussage ausgezeichnet bestätigt: wir schätzten damals etwa 266 kcal/Mol ZrO_2 und haben soeben etwa 265 kcal gefunden. Die zu 170 kcal geschätzte Bildungswärme von GeO_2 hoffen wir bald selbst bestimmen zu können und sind nach dem ersten Erfolg gespannt, ob unsere Voraussage auch da zutrifft. Dieser erste Erfolg scheint die ungefähre Exaktheit der damals rein empirisch aufgestellten Kurven mit ihren Maximis und Krümmungen zu bestätigen. Die neuen Bildungswärmen der Verbindungen des *Mn*, *Fe*, *Ni* gehen ebenfalls mit den Ordnungszahlen ganz symbat.

Kürzlich erschien eine kühn elektronisch aufgezogene Arbeit von A. BERKENHEIM[2]) über Bildungswärmen und Ordnungszahl, die uns aber in ihrer Grundhypothese fehl zu gehen scheint: Wenn die Bildungswärme der Verbindungen die Mittel aus den Werten für die Nachbarverbindungen sind, was auch für die in die Berechnung eingehenden Hilfsgrössen, wie Sublimations-, Dissoziations- und Ionisationswärmen, sowie die Elektronenaffinitäten gelten soll, so würden alle Kurven Bildungswärme—Ordnungszahl einfache gerade Linien sein, was auch nicht angenähert zutrifft. Eine exakte Messung ist auf thermochemischem Gebiet einer noch so kühnen Hypothese meines Erachtens immer noch überlegen, wenn auch die theoretischen Deduktionen und kühnen Kombinationen (mit reichlichen Schätzungen) bestechender sind.

II. Die Bildungswärme von Siliciumdioxyd.

(Mit D. MÜLLER[3]).)

Die vorliegenden Werte schwanken zwischen 179·6 kcal (BERTHELOT, *Si* kristallisiert, SiO_2 amorph) und 196 kcal [v. WARTENBERG[4]); beide Stoffe amorph]. Letztere Zahl ist rein rechnungsmässig, trotz vieler Einzelversuche, um etwa 2% unsicher. Die Temperatur-

---

[1]) ROTH und SCHWARTZ, Z. physikal. Chem. **134**, 463. 1928. [2]) A. BERKENHEIM, Z. physikal. Chem. **136**, 231. 1928. [3]) Wegen aller Einzelheiten sei auf die Doktordissertation von D. MÜLLER (Braunschweig 1929) verwiesen; wo kleine Differenzen vorhanden sind, gelten die hier angegebenen ahlen. [4]) v. WARTENBERG, NERNST-Festschrift, 462. 1912.

erhöhung betrug bei den Versuchen durchschnittlich nur etwa 0·22°, die oxydierte Menge schwankte zwischen 22 und 64%; die Analysenmethode erweckt Bedenken: man kann unverbranntes *Si* durch Abrauchen mit *HF* nicht quantitativ von SiO_2 trennen, denn etwas *Si* geht ebenfalls als SiF_4 fort, beim nachherigen Erhitzen oxydiert sich dafür etwas *Si*, wie einige Kontrollversuche uns zeigten. Beide Fehlerquellen arbeiten zwar gegeneinander, aber sie werden sich nicht immer gerade aufheben.

Wir gingen von schwarzem, kristallisiertem, recht reinem Silicium aus ($d_{18^\circ} = 2{\cdot}333$), das wir analysierten: Gesamtgehalt an *Si* 96·89 ± 0·01%, *Fe* 0·50%, der Rest war Sauerstoff. Daraus ergibt sich die Zusammensetzung: 94·35% *Si*, 0·75% *FeSi*, 4·90% SiO_2. Verbrennbares *Si* 94·60%. Die Substanz entwickelte mit 25%iger *KOH* so viel Wasserstoff, dass im Mittel 94·5 ± 0·1% elementares *Si* vorhanden war. Etwas *FeSi* löste sich, etwas blieb ungelöst zurück. Die Übereinstimmung ist genügend. Die (unbekannte) Zersetzungswärme von *FeSi* wurde vernachlässigt, was bei dem geringen Gehalt unbedenklich erscheint.

Die Menge des nicht verbrannten *Si* wurde so bestimmt, dass das Quarzschälchen mit dem gesamten Verbrennungsprodukt pulverisiert und in drei bis vier Portionen ebenfalls mit 25%iger *KOH* behandelt wurde; 64 bis 77% verbrannten. Gezündet wurde mit einem dünnen, zickzackförmigen Kupferdraht. Die Rückwägung ergab, wieviel *Cu* oxydiert war; eine Bildung von Kupfersilicat wurde niemals beobachtet.

Wasserwert bei Nr. 1 bis 3 2834·1 ± 1·2, bei Nr. 4 und 5 2805·5 ± 1·4.

Nr.	Einwage in g	Davon verbrennbares *Si* in g	Verbranntes *Si* in g	Temp.-Erhöhung (korr.) in Graden	cal	cal Korrektur für *Fe, Cu*, Zündung u. Bildung v. HNO_3, *aq*	cal für Oxydation von *Si*	cal pro g *Si*	kcal für 28·06 *Si*
1	0·3908	0·3697	0·2372	0·6235	1767·1	38·2	1728·9	7289	204·5
2	0·4095	0·3874	0·2676	0·6680	1893·2	15·9	1877·3	7015	196·8
3	0·3542	0·3351	0·2484	0·6485	1837·9	13·5	1824·4	7345	206·1
4	0·3548	0·3356	0·2584	0·6645	1864·3	15·7	1848·6	7154	200·7
5	0·4014	0·3797	0·2460	0·6580	1846·0	16·7	1829·3	7436	208·7

Mittel pro Gramm *Si* 7248 ± 74 cal, pro Grammatom **203·4 ± 2·1 kcal** bei konstantem Volumen, **204·0 ± 2·1 kcal** bei konstantem Druck. Der

Endwert ist auf 1 bis 1·2% unsicher; die Ursache der nicht unerheblichen Streuung liegt in der unbequemen Analysenmethode. Die früher von dem einen von uns angegebene Bildungswärme von flüssigem Siliciumtetrachlorid[1]) erhöht sich somit auf 151 kcal; aber auch die meisten anderen thermischen Daten für *Si* werden anders.

III. Die Bildungswärme von Aluminiumoxyd.

(Mit D. Müller.)

Berthelot gibt 380·2 kcal an, Moose und Parr[2]) haben neuerdings 375·8 ± 0·7 kcal gefunden. Sie verbrannten nicht ganz reines *Al* in der Bombe mit Hilfe eines Alundumgehäuses und ermittelten den Oxydationsgrad aus der Gewichtszunahme. Während ihr *Al* 98·37%ig war, hatten wir durch gütige Vermittlung des Lautawerkes (Niederlausitz) 99·83%iges zur Verfügung ($d_{18^\circ} = 2{\cdot}692$), das fein geraspelt zur Verwendung kam. Unsere Analyse (99·83% *Al*, 0·06% *Si*, 0·11% *Fe*) war mit der Analyse des Lautawerkes so gut wie identisch. Der *Al*-Gehalt wurde in der Ausgangssubstanz und im Verbrennungsprodukt durch Lösen in 25%iger *KOH* bestimmt. 98·2 bis 99·8% verbrannten. Gezündet wurde wieder mit einem dünnen, zickzackförmigen Kupferdraht. Für eine Spinellbildung wurde keinerlei Korrektur angebracht; denn besondere Versuche ergaben uns, dass die dabei auftretende Wärmetönung minimal war.

Wasserwert durchweg 2805·5 ± 1·4.

Nr.	Einwage in g	Davon *Al* in g	Davon verbrannt in g	Temp.-Erhöhung (korr.) in Graden	cal	cal Korrektur für *Fe*, *Si*, *Cu*, Zündung u. HNO_3, *aq*	cal für *Al*	cal pro g *Al*	kcal für 2 Gr.-Atome *Al*
1	0·3751	0·3745	0·3739	0·9430	2645·6	11·7	2633·9	7044	380·0
2	0·4225	0·4218	0·4143	1·0415	2921·9	11·9	2910·0	7024	378·9
3	0·3658	0·3652	0·3594	0·9060	2541·8	10·3	2531·5	7044	380·0
4	0·4285	0·4278	0·4248	1·0730	3010·3	11·6	2998·7	7059	380·8

Mittel pro Gramm *Al* 7049 ± 7 cal, für 2 Grammatome **379·9 ± 0·4 kcal** bei konstantem Volumen, **380·8 ± 0·4 kcal** bei konstantem Druck. Die Unsicherheit des Wertes schätzen wir auf höchstens 2‰.

[1]) W. A. Roth und O. Schwartz, Z. physikal. Chem. **134**, 465. 1928.
[2]) Moose und Parr, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2656. 1924.

Die Arbeit wird fortgesetzt; Versuche über die Bildungswärmen von Cr_2O_3 und ZrO_2 liegen bereits vor. Es soll versucht werden, CrO_3 durch Verbrennen von beigemischtem Paraffinöl in der Bombe zu Cr_2O_3 zu reduzieren.

Zusammenfassung.

Auf die Wichtigkeit exakter thermochemischer Messungen im Gegensatz zu Spekulationen wird hingewiesen. Namentlich in der anorganischen Thermochemie sind Revisionen notwendig. Die Voraussetzungen zu genauen Messungen werden diskutiert. Das periodische System ist auch in der anorganischen Thermochemie ein sicherer Wegweiser und erlaubt, ein Urteil über die Zuverlässigkeit von thermischen Daten abzugeben. Mit Herrn D. Müller werden in der calorimetrischen Bombe die Bildungswärmen von Siliciumdioxyd und von Aluminiumoxyd unter sicherer analytischer Rückendeckung neu bestimmt: 204·0 ± 2·1 bzw. 380·8 ± 0·4 kcal bei konstantem Druck. Beide Werte sind höher als die bisher angegebenen.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, auf deren Veranlassung wir die metallurgisch wichtigen thermochemischen Werte nachprüfen, auch hier für ihre wertvolle Hilfe.

Braunschweig, Technische Hochschule.
5. August 1929.

Der Temperaturkoeffizient der Maximalsättigung bei Gasadsorption.

Von

F. J. Wilkins und A. F. H. Ward.

(Eingegangen am 28. 8. 29.)

Die multi- und monomolekularen Adsorptionstheorien werden erörtert und die durch die Temperatur verursachte Veränderung der Werte für die maximale Adsorptionssättigung wird besprochen. Der Beweis für die Lateraldiffusion des adsorbierten Gases auf der Oberfläche wird zusammengefasst. Es wird gezeigt, dass der Temperaturkoeffizient der Abnahme der maximalen Adsorptionssättigung, von diesem Standpunkt aus, dem Ausdehnungskoeffizient eines Gases bei konstantem Druck gleichen sollte. Dieses stimmt mit dem Versuchsergebnis überein und beseitigt Einwendungen gegen die monomolekulare Theorie.

Einleitung.

Die Beziehung zwischen der an einer festen Oberfläche adsorbierten Menge eines permanenten Gases ist von beiden Betrachtungsweisen aus erklärt worden, erstens dadurch, dass die Dicke der Adsorptionsschicht nur 1 Molekül beträgt, zweitens aber auch durch die Annahme einer multimolekularen Schicht. Die erste Methode wurde von Langmuir[1]) angewendet, der die folgende Formel entwickelte:

$$x = \frac{c_1 c_2 p}{1 + c_2 p}, \tag{1}$$

für den Fall einer homogenen Oberfläche. c_1 und c_2 sind Konstanten bei irgendeiner Temperatur; c_1 (das Adsorptionsmaximum) ist direkt proportional der Anzahl der Bindungsstellen pro Flächeneinheit und c_2 zu der mittleren Verweilzeit eines adsorbierten Moleküls an der Oberfläche. Die multimolekulare Theorie, weiterentwickelt durch Polanyi[2]) und verglichen mit Versuchsergebnissen durch Berenyi[3]) nimmt an, dass Adsorptionskräfte über grosse Entfernungen hinweg wirken im Vergleich zum Moleküldurchmesser, und dass sie unabhängig von der Temperatur sind. Wenn die Gestalt der bei einer Temperatur experimentell gefundenen Adsorptionsisotherme als gegeben angenommen wird, lässt sich aus Adsorptionspotential und Adsorptionsvolumen eine Kurve ableiten, aus welcher die Adsorptions-

[1]) I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361. 1918. [2]) M. Polanyi, Vrhdlg. Physikal. Ges. **18**, 55. 1916. [3]) L. Berenyi, Z. physikal. Chem. **94**, 628. 1920. **105**, 55. 1923.

isothermen bei irgendeiner anderen Temperatur sich berechnen lassen. Deren Übereinstimmung mit dem Versuch soll gezeigt werden.

ZEISE[1]) hat die Versuchsergebnisse von RICHARDSON[2]), TITOFF[3]) und HOMFRAY[4]) für die Gasadsorption an Holzkohle bei verschiedenen Temperaturen nachgeprüft. Er fand, dass die LANGMUIRschen Gleichungen die Isothermen bei verschiedenen Temperaturen gut wiedergeben, besser, seiner Ansicht nach, als die durch die POLANYIsche Methode berechneten Isothermen, obwohl die Übereinstimmung mit der Theorie der multimolekularen Schicht nichtsdestoweniger vorhanden ist.

Die Lage der Dinge kann kurz folgendermassen zusammengefasst werden: Eine LANGMUIRsche Gleichung will die genaue Form einer Isotherme bei irgendeiner Temperatur, nicht aber die Beziehung der Temperatur und ihr wiedergeben, wohingegen die POLANYIsche Theorie die Isotherme nicht absolut ableitet, sondern nur den Temperaturkoeffizienten berechnen lässt, wenn Versuchsergebnisse bei einer bestimmten Temperatur vorausgesetzt werden.

Der Temperaturkoeffizient des Langmuirschen Sättigungsmaximum.

Beim Versuch, zu erforschen, wie die Konstanten der LANGMUIRschen Gleichung sich mit der Temperatur verändern, hat ZEISE[5]) die Isothermen für NH_3, CO_2, CO und A an Holzkohle nachgeprüft, die durch RICHARDSON, TITOFF und HOMFRAY bestimmt wurden. Er zeigt, dass c_1 linear mit der Temperatur abnimmt

$$c_1 = a_1 - b_1 T, \tag{2}$$

und dass c_2 umgekehrt proportional ist ungefähr der fünften Potenz der Temperatur. POLANYI[6]) hat diese Ergebnisse benutzt, um an den LANGMUIRschen Isothermen Kritik zu üben, indem er sagt, wenn LANGMUIRS Theorie richtig ist, müsste c_2 sich verändern, entsprechend $c_2 = v e^{\frac{E}{RT}}$, wobei v das Volumen des Wirkungsbereichs einer Bindungsstelle und E dessen Adsorptionspotential ist, und c_1 dürfte sich mit der Temperatur nicht verändern. Diese letztere Darstellung ist nicht völlig korrekt, wie unten gezeigt werden soll.

---

[1]) H. ZEISE, Z. physikal. Chem. **136**, 407. 1928. [2]) L. B. RICHARDSON, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1828. 1917. [3]) A. TITOFF, Z. physikal. Chem. **74**, 641. 1910. [4]) J. F. HOMFRAY, Z. physikal. Chem. **74**, 129. 1910. [5]) H. ZEISE, Z. physikal. Chem. (A) **138**, 289. 1928. [6]) M. POLANYI, Z. physikal. Chem. (A) **138**, 459. 1928.

Entsprechend der LANGMUIRschen Theorie ist c_1 (Mol/cm²) gleich $\frac{N}{N_0}$, wobei N die Anzahl der zur Adsorption befähigten Bindungsstellen auf 1 cm², und N_0 die AVOGADROsche Zahl ist. Hiernach müsste die Veränderung von c_1 mit der Temperatur die gleiche sein als diejenige von N. Wenn der feste Körper sich ausdehnt, wird die Anzahl der Bindungsstellen pro Quadratzentimeter abnehmen, entsprechend einer linearen Beziehung

$$N = N'(1 - BT), \tag{3}$$

wobei B der Oberflächenausdehnungskoeffizient des festen Körpers ist — in einer Grössenordnung von 0·0000344 für Kupfer oder angenähert 0·00001 für amorphen Kohlenstoff. Dies gibt eine Gleichung, die dieselbe Form besitzt wie die experimentell durch ZEISE gefundene Gleichung (2); der Wert des Temperaturkoeffizienten ist aber ungefähr 100 mal grösser, als aus der Ausdehnung des festen Körpers vorauszusehen war. Der Wert des Temperaturkoeffizienten von c_1 stellt deshalb einen schwerwiegenden Einwand dar gegen die einfache LANGMUIRsche Adsorptionsisotherme und ihre grundlegenden Voraussetzungen.

Moderne physikalische Vorstellungen über die Natur und den Wirkungsbereich molekularer Kräfte[1]) stimmen besser mit den Grundvoraussetzungen LANGMUIRs überein als mit denen POLANYIs. Es war deshalb von Interesse zu sehen, ob die LANGMUIRsche Theorie in abgewandelter Form fähig war, die Beziehungen zwischen dem Maximum der Adsorptionssättigung und der Temperatur darzustellen.

Der Temperaturkoeffizient des Frenkelschen Sättigungsmaximum.

Unter Benutzung der FRENKELschen Adsorptionsisotherme[2])

$$\frac{S}{n} = \sigma_0 \left(1 + \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{p \sigma_0 \tau_0}\right) e^{-\frac{u_0}{kT}} \tag{4}$$

wurde das Sättigungsmaximum gleich $\frac{S}{\sigma_0} e^{\frac{u_0}{kT}}$ gefunden; es würde sich mit der Temperatur bedeutend verändern. Wenn das Maximum in dieser Form vorliegt, ist es schwerlich einzusehen, ob darin eine Rechtfertigung besteht für die Behauptung von FRENKEL, dass „bei

[1]) J. E. LENNARD-JONES und B. M. DENT, Trans. Faraday Soc. **24**, 92. 1928. MADELUNG, Physikal. Ztschr. **19**, 524. 1918. [2]) J. FRENKEL, Z. Physik **26**, 117 [Gleichung (9a)]. 1924.

einer genügend niedrigen Temperatur die Anzahl der adsorbierten Moleküle sich ihrem Maximalwert $\frac{S}{\sigma_0}$ nähert ...", da, entsprechend dieser Formel, der Sättigungswert $\frac{S}{\sigma_0}$, welcher einer monomolekularen Schicht entspricht, erreicht wird, wenn T unendlich ist. Dieses Ergebnis erscheint besonders überraschend, da die FRENKELsche Isotherme im wesentlichen auf dieselbe Weise und vom gleichen Vordersatz abgeleitet ist wie die LANGMUIRsche Isotherme, und deshalb auch das gleiche Sättigungsmaximum geben müsste. Hingegen deckt eine genaue Prüfung der FRENKELschen Rechnung einen geringen Fehler in der Isotherme auf [Gleichung (4) oben]. Diese Gleichung wird erhalten aus

$$n = \frac{1}{\frac{\sigma_0}{S} + \frac{1}{\nu\tau}}$$

(FRENKELS Gleichung (9), loc. cit.), wenn man für ν und τ die Werte einsetzt, die durch die Gleichungen gegeben sind:

$$\nu = \frac{S n'}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

[loc. cit., Gleichung (2a)], $p = \frac{k n' T}{V}$ und $\tau = \tau_0 e^{\frac{u_0}{kT}}$

[loc. cit., Gleichung (4)]. Die Auflösung dieser Gleichungen gibt dann:

$$\frac{S}{n} = \sigma_0 \left(1 + \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{p \sigma_0 \tau_0} \cdot e^{-\frac{u_0}{kT}}\right) \tag{5}$$

an Stelle von obiger Gleichung (4), die von FRENKEL angegeben wurde.

Es erscheint wünschenswert, diesen Fehler zu bezeichnen, da spätere Forscher die unrichtige Form der Isotherme benutzten[1]).

Bei Benutzung dieser verbesserten Form ergibt sich das Sättigungsmaximum zu $\frac{S}{\sigma_0}$; es ist unabhängig von der Temperatur und entspricht einer vollkommen monomolekularen Schicht, ein Ergebnis, das mit dem LANGMUIRschen übereinstimmt. Da nun einmal die FRENKELsche Theorie nicht die Voraussetzung von Wirkungs- oder Bindungsstellen in sich schliesst, wobei die versperrende Wirkung von

---

[1]) M. C. JOHNSON, Proc. Royal Soc., London A **123**, 603. 1929. L. B. LOEB, Kinetic Theory of Gases, 1. Ed., p. 335.

der Grösse des adsorbierten Moleküls abhängt, besitzt der Sättigungswert eben nicht den niedrigen LANGMUIRschen Temperaturkoeffizienten.

Einfluss der Temperatur auf Bindungsstellen.

Bei dem Versuch, das lineare Abnehmen von c_1 mit der Temperatur zu erklären, nimmt ZEISE[1]) an, dass infolge von Tangentialschwingungen einiger Atome in der Oberfläche des adsorbierenden Körpers diese nicht länger fähig sind, als Bindungsstellen zu wirken. Er sagt: „In quantitativer Hinsicht lässt sich, solange die Einzelheiten der Verhältnisse bei der Adsorption nicht bekannt sind, nur so viel voraussagen, dass die in Rede stehende Wirkung in erster Näherung vielleicht linear mit dem Wärmeinhalt des Adsorbens zusammenhängen wird, also wie folgt: $N_0 = K_1 - K_2 T$ (K_1, K_2 Konstanten, N_0 die Zahl der wirksamen Adsorptionsstellen pro Quadratzentimeter)." Wenn man eine einfache Zergliederung vornimmt, wird man leicht finden, dass diese Theorie nicht zufriedenstellend ist.

Der Bruchteil der Oberfläche, welcher zu keiner Gasadsorption fähig ist, werde gleich a gesetzt. Dann ist c_1, das Maximum der Oberflächensättigung, gleich $k(1-a)$, wobei k eine Konstante ist. Wenn wir annehmen, dass sich das BOLTZMANNsche Verteilungsgesetz auf die Atome an der Oberfläche eines festen Körpers bezieht, haben wir $a = e^{-\frac{u_a}{RT}}$, dabei bedeutet u_a die kritische kinetische Energie, oberhalb deren ein Atom nicht länger fähig ist, als Bindungsstelle zu wirken. Deshalb ist

$$c_1 = k\left(1 - e^{-\frac{u_a}{RT}}\right) \tag{6}$$

ein Ausdruck, der nicht auf Gleichung (2) zurückführt.

Fernerhin stehen experimentelle Ergebnisse auch im Gegensatz zur Theorie. ZEISEs Voraussetzungen bedeuten das gleiche wie die Darstellung, dass der Akkomodationskoeffizient mit der Temperatur abnimmt. Wenn das schon ausser Zweifel stehen mag, so ist dieses Abnehmen viel zu gering, nur den verhältnismässig grossen Temperaturkoeffizienten des Adsorptionsmaximums zu erklären.

Es könnte deshalb wahrscheinlich sein, dass der Grund für die Veränderung des Adsorptionsmaximums mit der Temperatur nicht in einer Veränderung des adsorbierenden Körpers, sondern eher in einer Veränderung der adsorbierten Gasschicht zu suchen ist.

---

[1]) H. ZEISE, Z. Elektrochem. 35, 426. 1929.

Diffusion längs der Oberfläche (Lateraldiffusion).

Wir haben eine Zergliederung des Problems nach dem Gesichtspunkt der neueren Anschauung versucht, dass Diffusion längs der Oberfläche möglich sein kann. Dies fordert keine Bindungsstellen, nichtsdestoweniger aber die Anschauung einer monomolekularen Schicht. Hier ist ein wichtiger Beweis dafür, dass solche Diffusion längs der Oberfläche stattfinden kann. Durch Versuche lässt sich zeigen, dass beim Wachsen von Kristallen[1]) Moleküle über die Kristalloberfläche diffundieren können, bevor sie ihren Platz im Gitter eingenommen haben. Es konnte beobachtet werden, dass Benzophenon[2]) und viele andere Körper[3]) über eine Gasoberfläche zu diffundieren vermögen. Im Falle, dass ein Gas an Nickel adsorbiert war, fanden Davisson und Germer[4]) und Germer[5]) aus der Elektronenbeugung, dass bei Zimmertemperatur die Gasteilchen bestimmte Lagen am Nickelgitter einnahmen, und dass an Nickel, das auf 150° C erwärmt war, keine Beugungsstrahlen erhalten wurden, obwohl sich immer noch Gas an der Oberfläche nachweisen liess. Wahrscheinlich bewegt sich auch bei niedrigeren Temperaturen das adsorbierte Gas über die Oberfläche, es würden dann aber bestimmten Lagen entsprechende Beugungsstrahlen zu erwarten sein, wenn die Verweilzeiten in den Lagen eines Energieminimums gross wären im Vergleich zu den Zeiten der Bewegung zwischen ihnen.

Der Temperaturkoeffizient des Adsorptionsmaximums nach der Theorie der Lateraldiffusion.

Bei Anwendung des Begriffs der Adsorptionsschicht, so wie er in den vorhergehenden Abschnitten entwickelt wurde, kann der Temperaturkoeffizient des Sättigungsmaximums berechnet werden, wie unten gezeigt werden soll. Adsorption wird hervorgerufen durch das ungesättigte Kraftfeld an der Oberfläche adsorbierender Körper. Die Wirkung dieses Feldes ist gleichbedeutend einer Kompression des Gases an der Grenzschicht. Ganz allgemein, wenn U das Adsorptionspotential ist, wird dieser Druck gegeben sein durch $-\frac{dU}{dr}$ (senkrecht

---

[1]) Lehmann, Molekularphysik **2**, 344. 1888. M. Volmer und J. Estermann, Z. Physik **7**, 13. 1921. M. Volmer und G. Adhikari, Z. Physik **35**, 170. 1925. [2]) M. Volmer und G. Adhikari, Z. physikal. Chem. **119**, 46. 1926. [3]) Fr. Moll, Z. physikal. Chem. **136**, 183. 1928. [4]) C. Davisson und L. H. Germer, Physical Review **30**, 705. 1927. [5]) L. H. Germer, Z. Physik **54**, 408. 1929.

zur Oberfläche) bei einem Abstand r. Von den adsorbierten Molekülen können wir annehmen, dass ein Teil ihrer Energie zwischen den Freiheitsgraden als Diffusion längs der Oberfläche und als eine Schwingung, senkrecht zu dieser, vorhanden ist. Dem Druck (P_1), der durch diese Schwingung entsteht, ist ein Druck (P_2) umgekehrter Richtung entgegengesetzt, der durch das Adsorptionspotential hervorgerufen wird. Wenn die Anzahl der Moleküle pro Flächeneinheit zunimmt, wird der Druck P_1 auch zunehmen, bis er P_2 gleich wird, wenn die Oberfläche gesättigt ist. Daher steht bei der Sättigung das adsorbierte Gas unter einem Druck P_2, der durch $-\frac{dU}{dr}$ gegeben ist. Da nun U unabhängig von der Temperatur ist, sind $\frac{dU}{dr}$ und daher auch P_2 ebenfalls unabhängig von der Temperatur. Deshalb ist das Abnehmen des Sättigungswertes mit zunehmender Temperatur gleichbedeutend mit dem Abnehmen der Masse des Gases, das in einem gegebenen Volumen unter konstantem Druck und zunehmender Temperatur enthalten sein kann.

Der Flächeninhalt pro Grammolekül $\left(\frac{1}{c_1}\right)$ bei der Sättigung wird deshalb mit der Temperatur linear zunehmen, ähnlich der Ausdehnung eines Gases bei konstantem Druck

$$\frac{1}{c_1} = \frac{1}{c_{1_0}}(1 + kT) \tag{7}$$

oder

$$c_1 = \frac{c_{1_0}}{1 + kT}$$

$$= c_{1_0}(1 - kT) \tag{8}$$

[vgl. Gleichung (2)], nur wenn der Temperaturunterschied nicht gross ist; man wird dagegen nicht erwarten können, dass diese lineare Beziehung für ein ausgedehntes Temperaturbereich bestehen bleibt.

Zeise[1]) nimmt an, dass eine Gleichung der Form

$$c_1 = a_1 - b_1 T$$

sogar oberhalb der Temperatur richtig bliebe, bei der es experimentell gezeigt wurde. Er folgert, die Adsorption würde auf Null verringert werden bei einer Temperatur, gegeben durch $T = \frac{a_1}{b_1}$, und dass ober-

---

[1]) H. Zeise, Z. physikal. Chem. (A) **138**, 289. 1928.

halb dieser Temperatur dann eine negative Adsorption stattfände. Diese recht unwahrscheinliche Vermutung ist überflüssig, wenn man bedenkt, dass $\frac{1}{c_1}$ [Gleichung (7)] und nicht c_1 [Gleichung (2)] sich mit der Temperatur vollkommen linear verändern müsste. Nur weil der Ausdehnungskoeffizient k [Gleichung (7)] klein ist, gibt diese Gleichung (2) eine sehr genaue Annäherung für nicht zu grosse Temperaturbereiche.

Nach dieser Anschauung würde der Wert des Ausdehnungskoeffizienten $-\frac{dc_1}{c_1 dT}$ gleich sein dem räumlichen Ausdehnungskoeffizienten eines Gases. Man muss sich daran erinnern, dass der Koeffizient für ein Gas im allgemeinen in einer davon gering abweichenden Form gegeben ist $\left(\frac{dv}{v_0 dT}\right)$, wobei er eher das Volumen bei 0° C (v_0) in sich schliesst, als das Volumen bei der beobachteten Temperatur (v). Für ein ideales Gas ist $\frac{dv}{v_0 dT}$ (= 0·0037) unabhängig von der Temperatur, $\frac{dv}{v dT}$ hingegen verändert sich mit ihr. Daher wird $-\frac{dc_1}{c_1 dT}$ nur bei 0° C dem Ausdehnungskoeffizienten eines Gases $\left(\frac{dv}{v_0 dT}\right)$ gleich sein können, bei anderen Temperaturen aber davon abweichen.

Der Ausdehnungskoeffizient eines Gases verändert sich natürlich mit dem Druck, indem er im allgemeinen erst zunimmt und dann bei höherem Druck abnimmt. Es ist unmöglich, genau zu sagen, was der Druck eines adsorbierten Gases an einer Oberfläche ist, gerade dann, wenn der Abstand zwischen den Molekülen bekannt ist, und wenn Vergleiche vorliegen mit dem Wert im gasförmigen Zustand; dazu wird noch die Bindungskraft der Oberflächenatome eine deutliche Zunahme des Druckes verursachen. Aus diesem Grunde würde der Versuch zwecklos sein, den Temperaturkoeffizienten von c_1 mit dem Ausdehnungskoeffizienten bei hohen Drucken zu vergleichen, auch schon deshalb, weil diese Angaben nicht für alle Gase verfügbar sind.

In der folgenden Tabelle sind die Werte für $-\frac{dc_1}{c_1 dT}$ gegeben, die aus den Versuchsergebnissen verschiedener Forscher berechnet wurden. Auf die Ergebnisse einiger mit angeführter Versuche kann man sich nicht genau stützen, da weder die Versuche über genügend grosse Temperaturbereiche ausgeführt wurden, noch die Adsorption

genügend nahe an den Sättigungspunkt gebracht wurde. Dennoch sieht man, dass der Koeffizient, der aus der obigen Theorie entwickelt wurde, die richtige Grössenordnung besitzt und sehr viel besser übereinstimmt, als der durch die LANGMUIRsche Theorie bedingte Koeffizient von 0·00001.

Tabelle.

Beobachter	Gas	Adsorbens	Mittlere Temperatur in ° C	$-\frac{dc_1}{c_1 dT}$
TITOFF[1]	N_2	Holzkohle	0	0·0059
	NH_3	„	0	0·0057
RICHARDSON[2] .	NH_3	„	0	0·0031
	CO_2	„	0	0·0051
HOMFRAY[3] . .	A	„	0	0·0080
	CO	„	0	0·0094
GEDDES[4] . . .	CO_2	„	25	0·0085
FIRTH[5]	NH_3	„	0	0·0086
TRAVERS[6] . . .	CO_2	„	40	0·0010
LANGMUIR[7] . .	N_2	Glimmer	— 150	0·0146
	CH_4	„	— 150	0·0193
	CO	„	— 150	0·0150
	A	„	— 150	0·0145
	O_2	„	— 150	0·0195

Zusammenfassung.

Die durch die Temperatur verursachte Veränderung der Werte für die maximale Adsorptionssättigung, die sich aus der LANGMUIRschen Theorie und der FRENKELschen Isotherme ergab, wurde erläutert; zugleich wurde ein Fehler in der FRENKELschen Gleichung bezeichnet und verbessert.

An ZEISES Theorie über die Wirkung der Temperatur auf die Bindungsstellen wurde Kritik geübt; es wurde gezeigt, dass sie unbefriedigend ist.

Ferner wurde eine Zergliederung des Problems versucht nach den Gesichtspunkten, dass eine seitliche Diffusion des adsorbierten Gases

[1]) A. TITOFF, Z. physikal. Chem. **74**, 641. 1910. [2]) L. B. RICHARDSON, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1828. 1917. [3]) J. F. HOMFRAY, Z. physikal. Chem. **74**, 129. 1910. [4]) A. E. M. GEDDES, Ann. Physik **29**, 797. 1909. [5]) J. B. FIRTH, J. Chem. Soc. London **119**, 926. 1921. [6]) M. W. TRAVERS, Proc. Royal Soc., London A **78**, 9. 1906. [7]) LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361. 1918.

längs der Oberfläche stattfinden kann, und dass bei der Sättigung der Druck des adsorbierten Gases ein von der Temperatur unabhängiges Maximum erreicht. Nach dieser Theorie müsste der Temperaturkoeffizient des Adsorptionsmaximums dem Ausdehnungskoeffizienten eines Gases bei konstantem Druck gleich sein. Dass dies mit dem Versuchsergebnis übereinstimmt, ist gezeigt worden.

Für die Übersetzung unserer Arbeit ins Deutsche möchten wir an dieser Stelle Herrn H. PAULSSEN-V. BECK, Dresden, unseren besten Dank aussprechen.

Cambridge, Laboratorium für physikalische Chemie.

Leitfähigkeitsmessungen in Acetonitril.

Von

P. Walden und E. J. Birr.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 9. 29.)

In Acetonitril werden die Leitfähigkeiten von Salzlösungen bis zu Verdünnungen von $5 \cdot 10^4$ Liter gemessen. Das Quadratwurzelgesetz und die WALDENsche Regel werden bestätigt. Das Verhalten der einzelnen Salze ist quantitativ verschieden. Es werden die Ionenbeweglichkeiten und die Solvatationszahlen der Ionen in Acetonitril berechnet.

Die exakten Leitfähigkeitsuntersuchungen an Salzlösungen, die im hiesigen Institut ausgeführt und bisher veröffentlicht wurden, hatten sich mit hydroxylhaltigen Lösungsmitteln [Methylalkohol[1]), Äthylalkohol[1])], mit Ketonen [Aceton[2])] und mit halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen [Äthylenchlorid[3])] beschäftigt. Einerseits sollte die Kenntnis der nichtwässerigen Lösungsmittel erweitert, der Einfluss ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften auf die gelösten Salze festgestellt werden, andererseits sollte aber auch das Verhalten der einzelnen Salze in diesen verschiedenen Solvenzien geprüft werden.

Wir wählten für die vorliegende Untersuchung Acetonitril, weil es ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen sowohl für organische wie anorganische Salze besitzt, leicht weitgehend gereinigt werden kann und eine geringe Eigenleitfähigkeit hat. Ausserdem wollen wir mit dieser Untersuchung den Einfluss der Nitrilgruppe feststellen und unsere in den hydroxyl- und halogenhaltigen Lösungsmitteln gewonnenen Erkenntnisse in dieser anders gearteten Gruppe von Lösungsmitteln nachprüfen.

Bisher liegen, zeitlich geordnet, in Acetonitril folgende Leitfähigkeitsuntersuchungen vor:

1898. DUTOIT-FRIEDERICH[4]) $AgNO_3$.

1905. WALDEN[5]) KJ, $KSCN$, NaJ, $NaSCN$, $(C_2H_5)_4NJ$, $(C_2H_5)_4NBr$, $(CH_3)_4NJ$, MnJ_2, $CuBr_2$, $CoBr_2$.

---

[1]) WALDEN, ULICH und LAUN, Z. physikal. Chem. **114**, 275. 1924. [2]) WALDEN, ULICH und BUSCH, Z. physikal. Chem. **123**, 429. 1926. [3]) WALDEN und BUSCH, Z. physikal. Chem. **140**, 89. 1929. [4]) DUTOIT-FRIEDERICH, Bull. Soc. chim. France (3) **19**, 327. 1898. [5]) WALDEN, Z. physikal. Chem. **54**, 184. 1905.

1906. Dutoit[1]) NaJ.
1907. Walden[2]) $(C_2H_5)_4NJ$.
1907. Walden[3]) KJ.
1910. Philip und Courtmann[4]) KJ, $(C_2H_5)_4NJ$.
1913. Walden[5]) $(CH_3)_4NJ$, $(CH_3)_4NNO_3$, $(CH_3)_4NSCN$, $(C_5H_{11})_4NJ$, $(C_5H_{11})_3NH[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$, Piperidinpikrat.
1916. Sachanov[6]) $AgNO_3$.
1927. Koch[7]) CdJ_2.
1927. Müller, Raschka und Wittmann[8]) $AgNO_3$.

Die zahlreichen für dieses Lösungsmittel vorliegenden Messungen scheinen eine genauere Untersuchung überflüssig zu machen. Sie sind jedoch zum Teil in hohen Konzentrationen ausgeführt, so dass eine sichere Extrapolation des Grenzwertes nicht möglich ist. Ausserdem weisen die Angaben der verschiedenen Autoren zum Teil sehr grosse Abweichungen voneinander auf, so dass, um einen klaren Einblick in das Verhalten des Lösungsmittels zu gewinnen, eine möglichst ausgedehnte Untersuchung wünschenswert erschien.

Zur Untersuchung gelangten die nachstehend aufgeführten 35 Salze:

a) Salze von quaternären Ammoniumbasen.

1. Tetramethylammoniumpikrat $(CH_3)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
2. Tetramethylammoniumperchlorat $(CH_3)_4NClO_4$.
3. Tetraäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
4. Tetraäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_4NCl$.
5. Tetraäthylammoniumbromid $(C_2H_5)_4NBr$.
6. Tetraäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_4NJ$.
7. Tetraäthylammoniumperchlorat $(C_2H_5)_4NClO_4$.
8. Tetraäthylammoniumnitrat $(C_2H_5)_4NNO_3$.
9. Tetrapropylammoniumpikrat $(C_3H_7)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
10. Tetrapropylammoniumjodid $(C_3H_7)_4NJ$.
11. Tetrapropylammoniumperchlorat $(C_3H_7)_4NClO_4$.

---

1) Dutoit, Z. Elektrochem. **12**, 643. 1906. 2) Walden, Z. physikal. Chem. **58**, 505. 1907. 3) Walden, Z. physikal. Chem. **59**, 205. 1907. 4) Philip und Courtmann, J. Chem. Soc. London **97**, 1270. 1910. 5) Walden, Bull. Acad. Imp. des Sc., St. Pétersburg **1913**, 438 bis 579. 6) Sachanov, Diss., Odessa 1916. 7) Koch, J. Chem. Soc. London **1927**, 647 bis 650. 8) Müller, Raschka und Wittmann, Monatsh. Chem. **48**, 659. 1927.

b) Salze von primären, sekundären und tertiären Aminen.

12. Äthylammoniumpikrat $(C_2H_5)NH_3[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
13. Äthylammoniumchlorid $(C_2H_5)NH_3Cl$.
14. Äthylammoniumbromid $(C_2H_5)NH_3Br$.
15. Äthylammoniumjodid $(C_2H_5)NH_3J$.
16. iso-Butylammoniumpikrat (iso-$C_4H_9)NH_3[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
17. iso-Butylammoniumchlorid (iso-$C_4H_9)NH_3Cl$.
18. iso-Amylammoniumchlorid (iso-$C_5H_{11})NH_3Cl$.
19. n-Cetylammoniumpikrat $(C_{16}H_{33})NH_3[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
20. Dimethylammoniumchlorid $(CH_3)_2NH_2Cl$.
21. Diäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_2NH_2[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
22. Diäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_2NH_2Cl$.
23. Diäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_2NH_2J$.
24. Di-iso-amylammoniumchlorid (iso-$C_5H_{11})_2NH_2Cl$.
25. Triäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_3NH[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
26. Triäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_3NHCl$.

c) Anorganische Salze.

27. Lithiumpikrat $Li[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
28. Natriumpikrat $Na[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
29. Kaliumpikrat $K[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
30. Kaliumjodid KJ.
31. Silberpikrat $Ag[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
32. Silberperchlorat $AgClO_4$.
33. Silbernitrat $AgNO_3$.
34. Bariumperchlorat $Ba(ClO_4)_2$.
35. Ceronitrat $Ce(NO_3)_3$.

Die Salze wurden bei 25° C untersucht, nur das Tetraäthylammoniumpikrat wurde auch bei 0° und 50° C gemessen, um den Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen in Acetonitril festzustellen.

I. Experimenteller Teil.

In dem folgenden Abschnitt werden kurz die Apparatur und das Verfahren beschrieben. Es folgen die experimentellen Resultate der Dichte-, Viskositäts- und Leitfähigkeitsbestimmungen am reinen Acetonitril und die Leitfähigkeitsmessungen an den Lösungen der Salze.

1. Messapparatur.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit der schon bei den Messungen an geschmolzenen Pikraten[1]) ausführlich beschriebenen Apparatur nach der Methode von Kohlrausch mit den von Ulich[2]) angegebenen Verbesserungen durchgeführt. Als Vergleichswiderstände wurden Rheostaten von zusammen 301000 Ohm verwendet, die mit von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Normalwiderständen verglichen wurden.

Die Untersuchungen wurden in dem gleichen Leitfähigkeitsgefäss ausgeführt, das Walden und Busch[3]) zu den Messungen in Äthylenchlorid verwendeten. Die Zellkonstante hatte sich durch Verbiegung der Elektroden etwas geändert. Sie wurde unter Zugrundelegung von Kohlrauschs Leitfähigkeitswerten für Kaliumchloridlösungen bei 18° C durch wiederholte, sich über den ganzen Zeitraum der Messungen verteilende Bestimmungen zu 0·1173 ermittelt.

Als Temperaturbäder dienten für 0° C schmelzendes Eis, für 25° und 50° C Gasthermostaten mit Thermoregulatoren.

Die Lösungen wurden auf folgende Weise hergestellt. In einem geeichten 100-cm³-Kölbchen wurden zuerst Stammlösungen der betreffenden Salze hergestellt, deren Normalität zwischen $^1/_{200}$ und $^1/_{1700}$ lag. Dann wurden in das Leitfähigkeitsgefäss, das stets nur mit dem reinen Lösungsmittel gespült und durch einen hindurchgesaugten von CO_2 und H_2O befreiten Luftstrom gereinigt und getrocknet wurde, mittels einer geeichten Pipette 50 cm³ Acetonitril hineinpipettiert. Nach Bestimmung der Eigenleitfähigkeit wurde durch Hinzupipettieren, von Stammlösung unter Beobachtung der üblichen Vorsichtsmassregeln (Luftabschluss usw.) die Verdünnungen hergestellt. Alle Operationen erfolgten bei 25° C. Die Gewichte der abgewogenen Substanzmengen wurden auf den luftleeren Raum reduziert.

2. Lösungsmittel.

Das Lösungsmittel, Acetonitril von Kahlbaum, wurde folgendermassen gereinigt. Es wurde fünf- bis sechsmal über Phosphorpentoxyd destilliert, bis sich das Phosphorpentoxyd nicht mehr verfärbte. Die Destillationen wurden in einer Normalschliffapparatur ausgeführt, die mit der Atmosphäre durch ein Phosphorpentoxydrohr in Verbindung

[1]) Walden, Ulich und Birr, Z. physikal. Chem. **131**, 1. 1927. [2]) Ulich, Z. physikal. Chem. **115**, 377. 1925. [3]) Walden und Busch, Z. physikal. Chem. **140**, 91. 1929.

stand. Dann wurde das Lösungsmittel einmal über entwässertem Kaliumcarbonat destilliert, da wir die Beobachtung machten, dass bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd stets etwas P_2O_5 mit in das Destillat ging. Das so erhaltene Destillat wurde noch einmal ohne jeden Zusatz destilliert, wobei wir darauf achteten, dass die Verdampfung nur an der Oberfläche der Flüssigkeit stattfand, so dass also jede Blasenbildung und jedes Spritzen vermieden wurde. Wir erhielten auf diese Weise ein Lösungsmittel, dessen Eigenleitfähigkeit zwischen 5 und $9 \cdot 10^{-8}$ bei 25° C lag[1]). Bei den Leitfähigkeitsmessungen am Tetraäthylammoniumpikrat bei 0°, 25° und 50° C wurde die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels bei den betreffenden drei Temperaturen gemessen, um die jeweils anzubringende Korrektur sicher bestimmen zu können. Wir haben in der Tabelle 1 einige der gemessenen $\varkappa$-Werte und die Quotienten $\frac{\varkappa_{25}}{\varkappa_0}$ und $\frac{\varkappa_{50}}{\varkappa_{25}}$ zusammengestellt.

Tabelle 1. Eigenleitfähigkeit des Acetonitrils.

$\varkappa_0 \cdot 10^8$	$\varkappa_{25} \cdot 10^8$	$\varkappa_{50} \cdot 10^8$	$\frac{\varkappa_{25}}{\varkappa_0}$	$\frac{\varkappa_{50}}{\varkappa_{25}}$
4·59	5·39	6·36	1·20	1·19
5·92	6·98	8·25	1·19	1·18
7·48	8·60	9·82	1·15	1·14

3. Dichtebestimmung des Acetonitrils.

Die Dichtebestimmungen des Lösungsmittels in geeichten 50-cm³-Pyknometern unter Berücksichtigung der Korrektur des Gewichts auf den luftleeren Raum ergaben folgende Resultate, die wir mit den Bestimmungen früherer Autoren in der Tabelle 2 vereinigt haben.

Tabelle 2. Dichte des Acetonitrils.

t in Grad	Walden und Birr	Walden[2])	Vincent Delachanel[3])
0	0·80320	0·8036	0·8052
25	0·77683	0·7770	—
50	0·74975	0·7498	—

[1]) Die Eigenleitfähigkeit des Acetonitrils nach Angaben früherer Autoren nach Destillation über P_2O_5 im frischen Zustand 2 bis $5 \cdot 10^{-7}$ bei 25° C (Walden, Leitvermögen der Lösungen, Bd. II, S. 238), Koch (J. Chem. Soc. London **1927**, 647) gibt an für $\varkappa_{25} = 5$ bis $10 \cdot 10^{-8}$. [2]) Walden, Z. physikal. Chem. **65**, 136. 1909. [3]) Vincent Delachanel, Bull. Soc. chim. France (2) **33**, 408.

Aus obigen Messungen ergibt sich für die Dichte folgende Abhängigkeit von der Temperatur:

$$d_t = 0{\cdot}80320\ (1 - 0{\cdot}001331 \cdot t)\ ^{1)}.$$

Bei der Konzentrationsberechnung der Lösungen des Tetraäthylammoniumpikrats bei 0° und 50° C benutzten wir auf Grund unserer Dichtebestimmungen folgende Ausdehnungskoeffizienten:

Volumen 0° = Volumen 25° · 0·96718,

Volumen 50° = Volumen 25° · 1·03612.

4. Viskosität des Acetonitrils.

Die Viskosität des Acetonitrils wurde nach der Ausflussmethode bestimmt. Verwendet wurde ein Viskosimeter, dessen Konstante durch Eichung mit Wasser bei 0°, 25° und 50° C, mit Äther bei 0° und 25° C, mit Toluol bei 0°, 25° und 50° C und Aceton bei 0° und 25° C[2]) zu $3{\cdot}290 \cdot 10^{-5}$ bestimmt wurde. Als Mittelwerte zahlreicher Messungen erhielten wir die folgenden Viskositäten, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind. Zum Vergleich seien in der letzten Spalte die früheren Werte des einen von uns hinzugefügt.

Tabelle 3.

Viskosität des Acetonitrils.

t in Grad	η_t (Walden und Birr)	η_t (Walden)
0	$0{\cdot}004426_5$	0·00442
25	$0{\cdot}003437_6$	0·00344 – 0·00345
50	$0{\cdot}002753_5$	—

5. Leitfähigkeit der Salzlösungen.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen der Salzlösungen zusammengestellt.

Zwecks Platzersparnis wollen wir nur für das erste Beispiel, das Tetraäthylammoniumpikrat, die vollständigen Tabellen wiedergeben. Für die weiteren Salze haben wir nur, neben den Angaben über Ge-

[1]) Walden (Z. physikal. Chem. **65**, 136. 1909) gibt an $d_t = 0{\cdot}8036\ (1 - 0{\cdot}001334\,t)$.

[2]) Das Viskosimeter war zu Viskositätsmessungen von Methyl- und Äthylamin hergestellt worden und wird demnächst ausführlicher an einer anderen Stelle beschrieben werden.

winnung und Reinigung des Salzes, die Konzentrationen und die Äquivalentleitfähigkeiten tabelliert.

In Tabelle 4 steht in der ersten Spalte unter G. die Grundlösung, aus der die betreffende Verdünnung hergestellt wurde. In der zweiten Spalte sind die Verdünnungen im Liter pro Mol und in der dritten die Konzentrationen in Mol pro Liter angegeben. In der vierten Kolonne sind die Quadratwurzeln aus der Konzentration eingetragen. Unter $\varkappa$ bzw. Λ sind die spezifischen bzw. Äquivalentleitfähigkeiten nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels tabelliert. Der prozentuale Anteil der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels an der Leitfähigkeit der Lösung ist aus Spalte 6 ersichtlich. Wo keine Korrektur mehr angebracht wurde, ist die Angabe fortgelassen.

Die Salze, die zur Herstellung der verschiedenen Grundlösungen verwendet wurden, sind getrennt umkristallisiert und getrocknet, teilweise aus verschiedenem Ausgangsmaterial hergestellt worden.

a) Salze von quaternären Ammoniumbasen.

1. Tetraäthylammoniumpikrat[1]) (Mol.-Gew. 358·21).

$(C_2H_5)_4N \,.\, [O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 4.) Schmp. 255·8°. $d = 1·4$.

Tabelle 4. Tetraäthylammoniumpikrat.

G.	$V \cdot 10^{-3}$	$C \cdot 10^5$	$\sqrt{C}$	$\varkappa \cdot 10^6$	Korr. in Proz.	Λ
			$t = 0·0°$			
a	42·175	2·317	0·004870	2·975	1·97	125·5
a	21·905	4·565	0·006757	5·707	1·03	125·0
a	10·659	9·383	0·009687	11·63	0·51	124·0
b	10·128	9·874	0·009938	12·27	0·61	124·2
a	7·450	13·42	0·01158	16·58	0·36	123·5
b	5·260	19·01	0·01379	23·36	0·32	122·9
a	5·025	19·90	0·01411	24·42	0·24	122·7
a	4·029	24·82	0·01576	30·36	0·19	122·3
b	2·560	39·06	0·01976	47·28	0·16	121·0
b	1·789	55·90	0·02364	67·08	0·11	120·0
a	1·633	61·24	0·02475	73·24	—	119·6
b	1·206	82·87	0·02878	98·04	—	118·3
b	0·9674	103·4	0·03215	121·3	—	117·3
b	0·3922	255·0	0·05051	285·0	—	111·8

[1]) Reindarstellung des Salzes vgl. WALDEN, ULICH und BUSCH, Z. physikal. Chem. **123**, 439. 1926 und WALDEN und BUSCH, Z. physikal. Chem. **140**, 93. 1929. Schmp. 255·8°. $d = 1·4$.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

G.	$V \cdot 10^{-3}$	$C \cdot 10^5$	$\sqrt{C}$	$\varkappa \cdot 10^6$	Korr. in Proz.	Λ
			$t = 25{\cdot}0^\circ$			
a	43·066	2·294	0·004788	3·719	1·88	162·1
c	28·496	3·510	0·005924	5·670	1·41	161·6
a	22·647	4·416	0·006645	7·122	0·98	161·3
c	14·800	6·757	0·008221	10·86	0·74	160·7
d	13·353	7·663	0·008754	12·30	0·61	160·5
a	11·021	9·074	0·009526	14·54	0·48	160·3
b	10·472	9·550	0·009772	15·29	0·59	160·1
a	7·703	12·98	0·01140	20·74	0·34	159·7
c	7·202	13·89	0·01179	22·15	0·36	159·5
d	6·777	14·76	0·01214	23·53	0·32	159·5
b	5·439	18·39	0·01356	29·18	0·31	158·7
a	5·195	19·25	0·01388	30·57	0·23	158·8
c	5·033	19·87	0·01409	31·52	0·26	158·6
a	4·165	24·01	0·01550	37·21	0·19	158·2
c	3·395	29·45	0·01716	46·36	0·17	157·4
d	3·298	30·33	0·01742	47·64	0·16	157·1
c	2·722	36·74	0·01917	57·53	0·14	156·6
b	2·647	37·79	0·01944	59·09	0·15	156·4
d	2·307	43·39	0·02083	67·96	0·11	156·2
b	1·850	54·06	0·02326	83·85	0·11	155·1
a	1·689	59·23	0·02434	91·62	—	154·7
d	1·555	64·33	0·02536	99·24	—	154·3
b	1·248	80·15	0·02831	122·8	—	153·2
d	1·246	80·23	0·02832	122·9	—	153·3
c	1·104	90·63	0·03011	138·2	—	152·5
b	1·003	99·97	0·03161	152·4	—	152·0
d	0·5053	197·9	0·04449	289·2	—	147·6
b	0·4055	246·6	0·04966	357·5	—	145·0
			$t = 50{\cdot}0^\circ$			
a	45·181	2·213	0·004704	4·459	1·88	201·5
a	23·465	4·262	0·006528	8·545	0·98	200·5
a	11·419	8·758	0·009358	17·46	0·48	199·3
b	10·848	9·217	0·009601	18·38	0·58	199·3
a	7·981	12·53	0·01119	24·86	0·33	198·4
b	5·635	17·74	0·01332	35·05	0·31	197·5
a	5·383	18·58	0·01363	36·69	0·23	197·5
a	4·316	23·17	0·01523	45·54	0·18	196·5
b	2·742	36·47	0·01910	71·08	0·15	194·9
b	1·916	52·18	0·02284	100·9	0·11	193·3
a	1·750	57·16	0·02391	110·1	—	193·1
b	1·293	77·36	0·02782	147·9	—	191·2
b	1·036	96·39	0·03107	183·0	—	189·6
b	0·4201	238·0	0·04878	432·0	—	181·5

2. Tetramethylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 302·14).
$(CH_3)_4N \cdot [O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 5.)

Das den Beständen des Instituts entnommene Salz[1]) wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert und im Vakuum bei 100° C über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmp. 313°. Dichte 1·42.

Es wurden zwei Grundlösungen hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug $5{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$ bzw. $7{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$ und maximal 2% der Leitfähigkeit der verdünntesten Lösung.

Tabelle 5. Tetramethylammoniumpikrat. 25°.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
1·644	169·2	82·37	160·3
14·53	166·4	152·1	156·4
22·02	165·2	220·4	153·8
27·99	164·6	375·0	149·7
57·49	162·0		

3. Tetramethylammoniumperchlorat (Mol.-Gew. 173·57).
$(CH_3)_4NClO_4$. (Tabelle 6.)

Das Salz wurde den Beständen des Instituts entnommen. Es wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet. Dichte 1·2.

Eine Grundlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $8{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·58%.

Tabelle 6. Tetramethylammoniumperchlorat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
7·125	194·2	59·77	186·0
13·72	192·3	74·54	184·8
28·18	190·1	183·9	178·5
40·38	188·6		

4. Tetraäthylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 165·63).
$(C_2H_5)_4N \cdot Cl$. (Tabelle 7.)

Das den Beständen des Instituts entnommene Salz wurde mehrmals aus wasserfreiem Aceton umkristallisiert und bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dichte 1·2.

---

[1]) Über die Reindarstellung der den Beständen des Instituts entnommenen Salze vgl. WALDEN, ULICH und BUSCH, Z. physikal. Chem. **123**, 429. 1926 und WALDEN, ULICH und BIRR, Z. physikal. Chem. **130**, 495. 1927.

Zwei Grundlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $8 \cdot 1 \cdot 10^{-8}$ und $7 \cdot 4 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·81%.

Tabelle 7. Tetraäthylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·358	173·0	24·68	167·5
4·539	172·2	49·35	164·6
9·328	170·9	60·88	163·5
12·47	170·2	70·62	162·6
19·79	168·5	104·7	160·0
24·02	167·7	130·6	158·1
		322·1	150·1

5. Tetraäthylammoniumbromid (Mol.-Gew. 210·09).
$(C_2H_5)_4N.Br$. (Tabelle 8.)

Zur Verwendung gelangte ein Präparat von Kahlbaum. Nach scharfem Trocknen über Phosphorpentoxyd wurde es mehrmals aus Aceton umkristallisiert. Dichte 1·35.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $5 \cdot 6 \cdot 10^{-8}$, maximal 5·0%.

Tabelle 8. Tetraäthylammoniumbromid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
6·324	178·3	52·32	171·5
12·00	176·9	65·27	170·1
24·67	174·3	161·6	163·8
35·30	173·5		

Die älteren Werte des einen von uns[1]) zeigen gute Übereinstimmung mit den obigen Werten. Wir führen sie zum Vergleich in der folgenden Zusammenstellung an:

Tetraäthylammoniumbromid.

$t = 25°$						
$v =$	200	400	800	1600	3200	6400
$\Lambda_v =$	149·1	157·2	164·8	169·9	174·0	177·5

6. Tetraäthylammoniumjodid (Mol.-Gew. 257·09).
$(C_2H_5)_4N.J$. (Tabelle 9.)

Das den Beständen des Instituts entnommene Salz wurde mehrmals aus Aceton umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dichte 1·56.

[1]) Walden, Z. physikal. Chem. 54, 183. 1908.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $6{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$ und $8{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·64%.

Tabelle 9. Tetraäthylammoniumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
6·781	183·9	56·92	177·6
10·18	183·5	57·70	177·4
13·05	182·6	70·99	176·4
19·60	181·6	85·35	175·8
26·83	179·9	106·6	174·1
38·44	179·1	175·0	170·3
40·28	179·2	262·9	166·0

Unsere Messungen stimmen überein mit den Messungen von Walden[1]) und von Philip und Courtmann[2]), von denen wir hier einige Messungen in höheren Verdünnungen beifügen:

Tetraäthylammoniumjodid ($t = 25°$).

Walden	$v =$ 400	512	800	Philip und Courtmann	$v =$ 443	512	886	1773
	$\Lambda_v =$ 165·3	168	172·8		$\Lambda_v =$ 167·8	168·6	172·8	179·3

7. Tetraäthylammoniumperchlorat (Mol.-Gew. 229·63). $(C_2H_5)_4N \,.\, ClO_4$. (Tabelle 10.)

Zur Verwendung gelangte ein von früheren Messungen im Institut her vorhandenes Präparat, das aus Aceton-Benzolgemischen umkristallisiert wurde. Dichte 1·2.

Zwei Grundlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $5{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$ und $8{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·70%.

Tabelle 10. Tetraäthylammoniumperchlorat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
7·498	186·6	53·21	180·9
9·399	186·2	62·94	180·0
14·44	185·2	78·50	178·5
18·09	184·4	78·89	178·4
29·67	183·4	98·40	177·0
37·18	182·2	193·6	171·5
42·45	181·5	242·8	169·7

8. Tetraäthylammoniumnitrat (Mol.-Gew. 192·18). $(C_2H_5)_4N \,.\, NO_3$. (Tabelle 11.)

Wässerige 10%ige Tetraäthylammoniumhydroxydlösung von Kahlbaum wurde mit 10%iger reinster Salpetersäure vereinigt. Die

[1]) Walden, Z. physikal. Chem. 58, 505. 1907. [2]) Philip und Courtmann, J. Chem. Soc. London 97, 1270. 1910.

Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und das im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Präparat mehrmals aus Aceton-Benzolgemischen umkristallisiert.

Eine Stammlösung. Leitfähigkeit des Lösungsmittels $6{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·48%.

Tabelle 11. Tetraäthylammoniumnitrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
7·607	185·6	65·31	177·4
14·98	183·9	81·47	176·0
30·79	180·9	200·9	169·8
44·06	179·8		

9. Tetrapropylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 414·27).
$(C_3H_7)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 12.)

Reinstes, von früheren Messungen im Institut her vorhandenes Salz wurde einmal aus Wasser umkristallisiert und im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dichte 1·303.

Drei Grundlösungen. Leitfähigkeit des Lösungsmittels $5{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$, $7{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$ und $7{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$, maximal 1%.

Tabelle 12. Tetrapropylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·424	143·8	44·63	140·0
10·07	143·1	63·95	138·9
10·44	143·0	94·64	137·4
11·28	142·8	105·3	136·9
19·37	142·0	118·0	136·4
21·45	141·8	140·0	135·4
21·72	141·8	259·6	131·7
30·73	141·0	291·1	130·8
39·81	140·3		

10. Tetrapropylammoniumjodid (Mol.-Gew. 313·14.)
$(C_3H_7)_4N \,.\, J$. (Tabelle 13.)

Ein im Institut vorhandenes Präparat wurde durch mehrmalige Kristallisation aus Chloroform-Äthergemischen gereinigt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet. Dichte 1·5.

Eine Stammlösung. Leitfähigkeit des Lösungsmittels $6{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·66%.

Tabelle 13. Tetrapropylammoniumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·672	167·0	47·61	162·7
10·92	166·1	59·39	161·9
22·45	164·7	146·5	157·7
32·11	163·8		

11. Tetrapropylammoniumperchlorat (Mol.-Gew. 285·68). $(C_3H_7)_4N \,.\, ClO_4$. (Tabelle 14.)

10%ige wässerige Tetrapropylammoniumhydroxydlösung (Kahlbaum) wurde mit 10%iger Überchlorsäure „zur Analyse, Kahlbaum“ neutralisiert. Das abgeschiedene Perchlorat wurde aus destilliertem Wasser mehrmals umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet. Dichte 1·2.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $6{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·46%.

Tabelle 14. Tetrapropylammoniumperchlorat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
7·649	170·0	64·19	163·6
14·72	168·9	80·07	162·6
30·26	166·1	197·9	157·5
43·30	165·1		

b) Salze von primären, sekundären und tertiären Aminen.

12. Äthylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 274·11). $(C_2H_5)NH_3[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 15.)

Darstellung vgl. Walden, Ulich und Birr[1]). Das Salz wurde aus Aceton-Äthylenchlorid umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei erhöhter Temperatur getrocknet. Dichte 1·6.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $7{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·83%.

Tabelle 15. Äthylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·254	168·2	44·10	152·7
10·12	165·0	55·00	150·2
20·79	160·0	135·7	136·6
29·75	156·9		

[1]) Walden, Ulich und Birr, Z. physikal. Chem. **130**, 499. 1927.

13. **Äthylammoniumchlorid** (Mol.-Gew. 81·53).
$(C_2H_5)NH_3Cl$. (Tabelle 16.)

Äthylammoniumchlorid „für wissenschaftliche Zwecke, Kahlbaum“, wurde mehrmals aus Aceton mit Äther gefällt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $9{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·58%.

Tabelle 16. **Äthylammoniumchlorid.**

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
14·56	107·8	82·47	56·66
28·05	86·86	376·1	27·94
57·63	65·80		

14. **Äthylammoniumbromid** (Mol.-Gew. 125·99).
$(C_2H_5)NH_3Br$. (Tabelle 17.)

Äthylammoniumbromid „für wissenschaftliche Zwecke, Kahlbaum“, wurde mehrmals aus Aceton mit Äther gefällt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Acetonitrils $8{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·69%.

Tabelle 17. **Äthylammoniumbromid.**

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
7·200	172·0	60·37	128·0
13·85	164·7	75·63	121·5
28·45	148·6	185·8	95·23
40·71	139·4		

15. **Äthylammoniumjodid** (Mol.-Gew. 176·99).
$(C_2H_5)NH_3J$. (Tabelle 18.)

Äthylammoniumjodid „Kahlbaum“ wurde mehrmals aus Aceton mit Äther gefällt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Acetonitrils $6{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·22%.

Tabelle 18. **Äthylammoniumjodid.**

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
15·88	187·5	133·2	163·8
30·57	183·2	166·3	159·3
62·82	175·5	410·1	137·6
89·89	170·8		

16. Isobutylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 302·14).
(iso-C_4H_9)NH_3[$O(C_6H_2)(NO_2)_3$]. (Tabelle 19.)

Das den Beständen des Instituts entnommene reine Salz wurde im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dichte 1·474.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $6·3 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·42%.

Tabelle 19. Isobutylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
9·594	156·5	80·48	136·8
18·47	152·8	100·4	133·8
37·95	147·7	247·5	115·3
54·38	143·6		

17. Isobutylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 109·57).
(iso-C_4H_9)NH_3 . Cl. (Tabelle 20.)

Ein im Institut vorhandenes Salz wurde mehrmals aus alkoholischer Lösung mit Äther gefällt und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknet. Dichte 1·2.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $6·8 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·65%.

Tabelle 20. Isobutylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
11·53	108·9	96·83	49·22
22·21	88·78	120·8	44·47
45·64	68·01	298·0	28·52
65·31	58·64		

18. Isoamylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 123·58).
(iso-C_5H_{11})NH_3Cl. (Tabelle 21.)

Isoamylamin und Salzsäure wurden in wässeriger Lösung vereinigt und das durch Eindampfen erhaltene Salz durch mehrmaliges Kristallisieren aus Leitfähigkeitswasser gereinigt. Das Salz wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $7·7 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·70%.

Tabelle 21. Isoamylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
9·806	107·4	82·30	50·07
18·88	88·28	102·7	45·48
38·80	68·34	253·2	29·43
55·51	59·24		

19. n-Cetylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 470·33).
$(n\text{-}C_{16}H_{33})NH_3[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 22.)

Zur Darstellung von Cetylamin wurde nach KRAFFT und STAUFFER[1]) Palmitinsäure „zur Analyse Kahlbaum" mit Phosphorpentachlorid in Palmitinsäurechlorid überführt. Die Mischung von Palmitochlorid und Phosphoroxychlorid wurde heiss unter starkem Rühren in konzentrierte wässerige Ammoniaklösung eingetragen und das ausfallende Amid durch Auspressen in einem Leinenbeutel möglichst weitgehend von Wasser befreit. Das Amid wurde dann aus Alkohol umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmelzpunkt des Amids 103° (KRAFFT und STAUFFER 106° bis 107°). Das Amid wurde dann mit drei Fünftel der molekularen Menge Phosphorpentoxyd in Palmitonitril übergeführt, das von der Phosphorsäure im Vakuum abdestilliert und durch mehrmalige Vakuumdestillation gereinigt wurde. Sdp. 196° bis 198° bei 17 mm, Schmp. 31°. Aus dem Palmitonitril wurde das Cetylamin nach KRAFFT und MAYE[2]) durch Reduktion in alkoholischer Lösung mittels Natrium (1 Mol Nitril, 50 Mole C_2H_5OH, 15 Mole Na) gewonnen. Nach Eintragen des Natriums wurde 8 Stunden im Ölbad bis 120° C erwärmt, bis das Natrium vollständig in Lösung gegangen war. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegeben und mit Salzsäure angesäuert und das ausfallende Cetylammoniumchlorid abgesaugt. Dieses wurde in die freie Base übergeführt, aus Benzol umkristallisiert und durch Vakuumdestillation gereinigt. Das Pikrat wurde aus alkoholischer Lösung des Amins durch Zusatz von etwas weniger als der berechneten Menge Pikrinsäure gewonnen und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Getrocknet wurde das Salz im Vakuum bei erhöhter Temperatur über Phosphorpentoxyd. Schmp. 114·7°.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $5{\cdot}9\cdot10^{-8}$, maximal 2·1%.

Tabelle 22. n-Cetylammoniumpikrat.

$C\cdot10^5$	Λ	$C\cdot10^5$	Λ
2·726	113·3	22·89	105·5
5·249	111·9	28·54	104·1
10·78	109·5	70·41	96·01
15·44	108·2		

[1]) KRAFFT und STAUFFER, Berl. Ber. **15**, 1730. 1882. [2]) KRAFFT und MAYE, Berl. Ber. **22**, 812. 1880. **29**, 1331. 1883.

20. Dimethylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 81·53).
$(CH_3)_2NH_2Cl$. (Tabelle 23.)

Dimethylammoniumchlorid „Kahlbaum" wurde mehrmals aus Aceton mit Äther gefällt und im Vakuum bei erhöhter Temperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $7{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·42%.

Tabelle 23. Dimethylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
17·86	105·1	149·9	46·16
34·39	82·75	186·9	42·52
70·66	62·40	461·3	30·08
101·1	54·01		

21. Diäthylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 302·15).
$(C_2H_5)_2NH_2[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 24.)

Das Salz wurde aus Diäthylamin „für wissenschaftliche Zwecke, Kahlbaum" und Pikrinsäure in Benzollösung gewonnen. Es kristallisierte ein Salz aus, das durch Bestimmung des Kristallbenzols als $(C_2H_5)_2NH_2Pi, C_6H_6$ identifiziert wurde. Es war nicht möglich, das Salz bei gewöhnlicher Temperatur von seinem Kristallbenzol zu befreien. Erst 24stündiges Erhitzen im Vakuum auf 80° C führten zum Ziele. Ebenso schwierig war es, das aus Äthylenchlorid umkristallisierte Salz von der Zusammensetzung $[(C_2H_5)_2NH_2Pi]_4CH_2ClCH_2Cl$ vollständig vom Äthylenchlorid zu befreien. Die vollständige Entfernung des Äthylenchlorids gelang erst nach 24stündigem Erhitzen im Vakuum auf 80° C. Das zu den Messungen verwendete Salz wurde mehrmals aus Benzol umkristallisiert und dann etwa 30 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 80° C erhöht. Dichte 1·36.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Acetonitrils $7{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·63%.

Tabelle 24. Diäthylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
7·607	165·2	63·83	149·1
14·64	162·9	79·60	146·1
30·09	157·8	196·3	130·1
43·11	153·5		

22. Diäthylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 109·57).
$(C_2H_5)_2NH_2 . Cl.$ (Tabelle 25.)

Zur Verwendung gelangte ein im Institut vorhandenes Präparat, das mehrmals aus Alkohol mit Äther gefällt wurde. Es wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° C getrocknet. Dichte 1·2.

Eine Grundlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $6{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·44%.

Tabelle 25. Diäthylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
10·00	102·5	111·7	40·57
19·71	80·56	165·6	34·38
37·96	63·10	206·5	31·39
78·05	47·04	509·4	21·68

23. Diäthylammoniumjodid (Mol.-Gew. 201·02).
$(C_2H_5)_2NH_2J.$ (Tabelle 26.)

Diäthylamin und Jodwasserstoff wurden in wässeriger Lösung vereinigt. Das durch Eindampfen der Lösung gewonnene Salz wurde mehrmals aus Alkohol mit Äther gefällt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Acetonitrils $9{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·39%.

Tabelle 26. Diäthylammoniumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
12·92	184·5	108·6	155·8
24·88	177·0	135·6	150·5
51·14	170·6	336·4	126·8
73·31	163·7		

24. Di-iso-amylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 193·66).
(iso-$C_5H_{11})_2NH_2Cl.$ (Tabelle 27.)

Zu den Messungen wurde ein im Institut vorhandenes, sehr reines Präparat verwendet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $7{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·33%.

Tabelle 27. Di-iso-amylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·933	95·23	49·79	44·24
11·42	77·09	62·12	40·35
23·47	59·96	153·2	27·12
33·59	52·06		

25. Triäthylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 330·18).
$(C_2H_5)_3NH[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 28.)

Darstellung des Salzes vgl. Walden, Ulich und Birr[1]).

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $6{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·0%.

Tabelle 28. Triäthylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·332	158·6	36·36	148·6
8·341	156·1	45·35	146·9
17·14	153·0	111·9	136·1
24·52	151·3		

26. Triäthylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 137·59).
$(C_2H_5)_3NHCl$. (Tabelle 29.)

Zu den Messungen wurde ein im Institut vorhandenes, reines Präparat verwendet, das mehrmals aus Aceton mit Äther gefällt wurde. Trocknung im Vakuum über Phosphorpentoxyd.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $7{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·79%.

Tabelle 29. Triäthylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
13·76	67·11	115·4	27·68
26·50	51·99	144·1	25·03
54·44	38·42	355·3	16·69
77·89	32·96		

c) Anorganische Salze.

27. Lithiumpikrat (Mol.-Gew. 234·98).
$Li[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 30.)

Natriumfreies Lithiumcarbonat von Merck wurde mit der berechneten Menge Pikrinsäure in wässeriger Lösung vereinigt. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand über Phosphorpentoxyd getrocknet und mehrmals aus alkoholischer Lösung mit Benzol gefällt. Das Salz wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° C getrocknet. Dichte 1·7.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $6{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ und $7{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·80%.

---

[1]) Walden, Ulich und Birr, Z. physikal. Chem. **130**, 504. 1927.

Tabelle 30. Lithiumpikrat.

$C\cdot 10^5$	Λ	$C\cdot 10^5$	Λ
6·589	123·2	55·26	95·15
11·23	119·1	63·63	93·71
12·69	118·3	68·93	91·33
21·62	113·9	94·21	85·33
26·05	109·7	117·5	80·28
37·34	104·3	169·9	71·80
44·41	101·4	289·7	60·15

28. Natriumpikrat (Mol.-Gew. 251·04).
$Na[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 31.)

Natriumhydroxyd „zur Analyse Merck" wurde mit Pikrinsäure in wässeriger Lösung vereinigt, die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Das Salz wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° C getrocknet.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $6{\cdot}7\cdot 10^{-8}$ und $10\cdot 10^{-8}$, maximal 0·93%.

Tabelle 31. Natriumpikrat.

$C\cdot 10^5$	Λ	$C\cdot 10^5$	Λ
5·117	141·1	53·53	129·3
9·851	139·5	68·96	127·1
12·17	138·0	102·1	121·5
20·24	136·1	127·4	118·3
23·43	135·6	132·0	117·2
29·00	134·2	313·9	102·2
42·92	131·2		
48·12	130·5		

29. Kaliumpikrat (Mol.-Gew. 267·14).
$K[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 32.)

Kaliumhydroxyd „zur Analyse Merck" wurde mit Pikrinsäure in äquivalenten Mengen in wässeriger Lösung vereinigt. Das Pikrat fiel nach Einengen der Lösung gut kristallin aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser wurde das Pikrat im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° C getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Acetonitrils $8{\cdot}57\cdot 10^{-8}$, maximal 0·96%.

Tabelle 32. Kaliumpikrat.

$C\cdot 10^5$	Λ	$C\cdot 10^5$	Λ
5·574	159·0	46·78	151·5
10·74	157·5	58·34	149·7
22·06	154·9	143·9	140·9
31·61	153·2		

30. Kaliumjodid (Mol.-Gew. 166·02).
KJ. (Tabelle 33.)

Kaliumjodid „zur Analyse, Kahlbaum" wurde mehrmals aus Leitfähigkeitsaceton durch Lösen in der Kälte und Fällen beim Erhitzen umkristallisiert. Das Salz wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° C getrocknet. Dichte 3·1.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $6{\cdot}52 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·43%.

Tabelle 33. Kaliumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
8·234	183·2	98·47	174·0
16·99	180·6	449·1	158·8
33·49	179·3		

Mit den älteren Messungen von WALDEN[1]) besteht oberhalb von 500 Liter keine Übereinstimmung. Die Λ_v-Kurve verläuft dort viel steiler, während sie unterhalb von 500 Liter Verdünnung mit der unserigen zusammenfällt. Die Messungen von PHILIP und COURTMANN[2]) stimmen mit unseren Resultaten überein. Wir führen zur Orientierung einige Messungen an:

Kaliumjodid, $t = 25°$.

WALDEN	$v =$	200	500	1000	4000	8000	16000
	$\Lambda_v =$	157·2	169·3	178·9	188·0	191·0	194·3
PHILIP und COURTMANN	$v_0 =$	291	582				
	$\Lambda_0 =$	163·3	171·6				

31. Silberpikrat (Mol.-Gew. 335·92).
$Ag[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 34.)

Silbernitrat wurde mit Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Das ausfallende Silberoxyd wurde zehnmal mit Leitfähigkeitswasser aufgeschwemmt und dekantiert. Dann wurde die Aufschwemmung mit Pikrinsäure in wässeriger Lösung bis zur Neutralität versetzt. Das ausfallende Silberpikrat wurde mehrmals aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert.

---

[1]) WALDEN, Z. physikal. Chem. 54, 184. 1905. [2]) PHILIP und COURTMANN, J. Chem. Soc. London 97, 1270. 1910.

Sämtliche Operationen wurden an einem vor Licht geschützten Ort vorgenommen. Das Silberpikrat wurde bei 80° C im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Acetonitrils $6{\cdot}98 \cdot 10^{-8}$ und $6{\cdot}65 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·82%.

Tabelle 34. Silberpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·306	159·7	55.50	154·6
10·21	159·1	55·52	154·6
18·86	158·1	82·17	152·7
20·98	157·6	102·4	151·6
30·07	156·9	136·9	149·2
38·75	156·0	252·7	145·1
44·51	155·6		

32. Silberperchlorat (Mol.-Gew. 207·34). $AgClO_4$. (Tabelle 35.)

Silberoxyd wurde nach dem beim Silberpikrat beschriebenen Verfahren hergestellt und gereinigt und die wässerige Aufschwemmung des Silberoxyds mit 40% wässeriger Perchlorsäure „zur Analyse, Kahlbaum“ bis zur neutralen Reaktion versetzt. Die Lösung wurde unter mehrmaligem Abfiltrieren des beim Eindampfen sich ausscheidenden Ag_2O[1]) vollständig eingedampft und der Rückstand im Trockenschrank auf 200° C erhitzt[2]). Das so erhaltene Produkt wurde mehrmals aus wasserfreiem Toluol umkristallisiert und bei 140° C im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $8{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·0%.

Tabelle 35. Silberperchlorat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
8·820	184·0	74·03	173·7
16·98	181·8	92·34	172·0
34·89	178·2	227·8	161·7
49·94	176·7		

---

[1]) Vgl. GLOY, Diss., S. 8. Rostock 1927. [2]) Wir erhitzten auf 200° C, damit etwa vorhandene freie Überchlorsäure ausgetrieben wurde, da wir beim Umkristallisieren einer nur im Vakuumexsiccator getrockneten Substanz in Toluol eine heftige Explosion beobachteten, die wahrscheinlich durch die freie Überchlorsäure verursacht wurde, die der Substanz noch anhaftete.

33. Silbernitrat (Mol.-Gew. 169·98). $AgNO_3$. (Tabelle 36.)

Silbernitrat „zur Analyse, Kahlbaum" wurde mehrmals aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und dann im Vakuum bei 100° C über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Acetonitrils $6·7 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·41%.

Tabelle 36. Silbernitrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
8·640	182·2	74·22	169·7
17·02	180·0	92·55	167·5
34·98	176·2	228·3	155·2
50·05	172·3		

Unsere Messungen zeigen Übereinstimmung mit den Messungen von Dutoit-Friederich[1]), die wir nach Umrechnung von μ_v auf Λ_v beifügen:

Dutoit-Friederich	$v =$ 286·8	569·6	1141·4
	$\Lambda_v =$ 147·9	157·7	170·3

Mit den Messungen von Müller, Raschka und Wittmann[2]) ist selbst in niederen Verdünnungen keine Übereinstimmung mit unseren Messungen und den Werten von Dutoit-Friederich vorhanden. Bei 200 Liter Verdünnung liegen die Werte von Müller und Mitarbeitern 14% höher als unsere Werte, bei 10000 Liter beträgt die Abweichung 23%. Nachfolgend haben wir einige Werte mit den von uns nach unseren Messungen interpolierten Äquivalentleitfähigkeiten zusammengestellt:

Verdünnung	Λ_v (Müller, R. und W.)	Λ_v (Walden und Birr)	Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels in Prozenten
473	183.1	156·5	0·57
1261	196·7	169·2	1·42
5048	227·2	179·0	4·90
10090	235·7	182·0	9·42
20180	262·2	184·2	16·9
40360	283·2	185·1	31
80720	357·7	186·2	50

Die Messungen sind bei einer Eigenleitfähigkeit von $\varkappa_{25} = 2·2 \cdot 10^{-6}$, wie aus der letzten Spalte der obigen Zusammenstellung hervorgeht,

[1]) Dutoit-Friedrich, Bull. Soc. chim. France (3) **19**, 327. 1898. [2]) Müller, Raschka und Wittmann, Monatsh. Chem. **48**, 659. 1927.

von 5000 Liter ab mit so grossen Korrekturen behaftet, dass sie wohl nur als orientierende Messungen bewertet werden können.

34. Bariumperchlorat (Mol.-Gew. 336·3). $Ba(ClO_4)_2$. (Tabelle 37.)

Ein Präparat von Kahlbaum wurde aus Aceton-Benzol mehrmals umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 140° C getrocknet. Dichte 3·2.

In der Tabelle 37 sind die Konzentrationen C und ebenso die Äquivalentleitfähigkeiten Λ auf Äquivalente = ½ Mol pro Liter bezogen.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $8 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·4%.

Tabelle 37. Bariumperchlorat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
10·96	181·9	91·96	152·3
21·10	176·0	114·8	147·7
43·35	167·3	283·0	126·9
62·03	161·2		

35. Ceronitrat (Mol.-Gew. 326·22). $Ce(NO_3)_3$. (Tabelle 38.)

Das Salz wurde aus einem im Institut vorhandenen äusserst reinen kristallwasserhaltigem Präparat durch Unkristallisieren und Trocknen bei 140° C im Vakuum über Phosphorpentoxyd hergestellt.

Die Konzentrationen C und ebenso die Äquivalentleitfähigkeiten Λ sind in der Tabelle 38 auf Äquivalente = ⅓ Mol pro Liter bezogen.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $10 \cdot 10^{-8}$, maximal 8%.

Tabelle 38. Ceronitrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
11·95	7·491	100·3	4·898
23·00	6·173	125·0	4·804
47·28	5·236	308·6	4·345
67·66	4·963		

Λ-Werte bei runden Konzentrationen.

In der Tabelle 39 sind zwecks besserer Übersicht die Äquivalentleitfähigkeiten bei runden Konzentrationen zusammengestellt. Sie

Tabelle 39. Λ-Werte bei runden Konzentrationen.

Salz	t^0	$v=\infty$	40000	20000	10000	5000	2000	1000	500
Tetraäthylammoniumpikrat	0	127·0	125·4	124·8	124·0	122·7	120·2	117·5	113·5
	25	163·8	161·9	161·1	160·1	158·5	155·5	152·0	147·0
	50	203·6	201·4	200·4	199·1	197·1	193·5	189·4	183·3
Tetramethylammoniumpikrat	25	170·5	—	168·1	167·0	165·5	162·5	159·2	154·5
Tetramethylammoniumperchlorat	25	197·5	—	194·4	193·0	191·2	187·5	183·4	178·5
Tetraäthylammoniumchlorid	25	174·9	172·5	171·6	170·1	168·2	164·6	160·2	154·4
Tetraäthylammoniumbromid	25	181·8	—	178·5	177·2	175·3	171·6	167·3	162·3
Tetraäthylammoniumjodid	25	187·1	—	184·4	183·2	181·5	178·2	174·4	169·1
Tetraäthylammoniumperchlorat	25	190·6	—	187·2	186·0	184·1	180·7	177·0	171·4
Tetraäthylammoniumnitrat	25	190·0	—	186·6	185·0	183·1	179·1	174·8	169·8
Tetrapropylammoniumpikrat	25	145·9	—	143·9	143·1	141·9	139·7	137·1	133·4
Tetrapropylammoniumjodid	25	169·2	167·7	167·1	166·2	165·0	162·5	159·7	155·9
Tetrapropylammoniumperchlorat	25	172·8	—	170·5	169·5	168·2	164·6	161·6	157·4
Äthylammoniumpikrat	25	176·6	—	168·3	165·1	160·5	151·3	141·5	130·0
Äthylammoniumchlorid	25	(187·5)	—	—	120·2	97·5	70·5	52·2	38·5
Äthylammoniumbromid	25	194·8	—	174·7	167·1	155·8	133·6	112·7	93·5
Äthylammoniumjodid	25	200·0	—	—	190·0	185·9	177·8	168·5	150·2
iso-Butylammoniumpikrat	25	167·5	—	—	156·3	152·1	143·7	133·9	120·4
iso-Butylammoniumchlorid	25	(178·4)	—	—	112·0	92·5	66·2	49·1	35·8
iso-Amylammoniumchlorid	25	~ 170	—	—	107·0	87·5	62·8	46·2	34·0
Cetylammoniumpikrat	25	117·6	113·5	111·8	109·4	106·1	99·5	92·3	—
Dimethylammoniumchlorid	25	~ 190	—	—	123·0	100·8	71·7	54·1	41·6
Diäthylammoniumpikrat	25	172·6	—	165·6	163·3	160·0	155·5	142·2	129·8
Diäthylammoniumchlorid	25	(183·5)	—	—	102·0	79·5	56·6	43·0	31·8
Diäthylammoniumjodid	25	196·0	—	—	184·0	178·9	169·3	158·1	142·2
Di-iso-amylammoniumchlorid	25	~ 163	—	100·5	79·5	62·5	44·2	33·0	22·9
Triäthylammoniumpikrat	25	164·7	—	159·3	156·0	152·5	145·6	137·6	127·0
Triäthylammoniumchlorid	25	(178·0)	—	—	74·6	58·1	39·5	29·6	21·0
Lithiumpikrat	25	137·0	—	125·2	120·2	113·2	99·2	83·5	68·7
Natriumpikrat	25	147·5	—	141·7	139·3	135·9	129·4	121·7	111·0
Kaliumpikrat	25	163·7	—	159·2	157·5	155·0	150·3	144·8	—
Kaliumjodid	25	187·0	—	—	182·7	181·1	177·7	174·0	—
Silberpikrat	25	162·5	—	160·0	159·1	157·7	155·0	151·8	147·1
Silberperchlorat	25	189·2	—	—	183·6	181·1	176·4	171·0	163·4
Silbernitrat	25	188·8	—	—	182·0	179·0	173·4	166·8	157·5
Bariumperchlorat	25	197·5	—	—	182·5	176·6	164·4	150·7	134·4
Ceronitrat	25	—	—	—	7·85	6·52	5·18	4·85	4·60

wurden graphisch im Λ—$\sqrt{c}$-Koordinatensystem ermittelt. Die Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung wurden graphisch nach dem Quadratwurzelgesetz extrapoliert. Die eingeklammerten Werte wurden, da eine Extrapolation wegen der Steilheit der Kurven

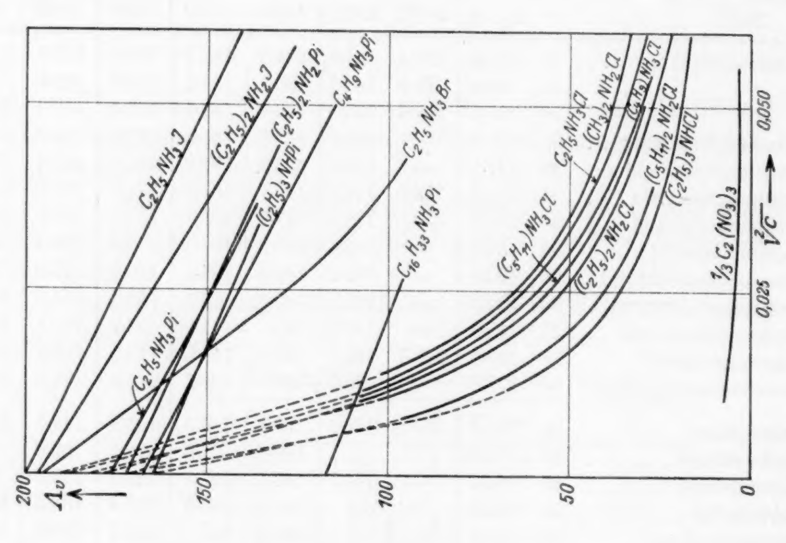


Fig. 2. Salze der nicht vollständig substituierten Ammoniumbasen.

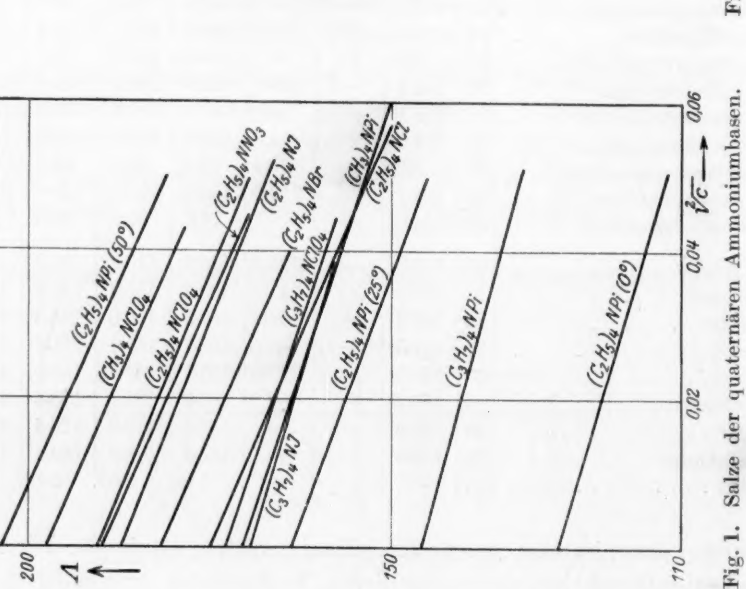


Fig. 1. Salze der quaternären Ammoniumbasen.

nicht möglich war, aus den Ionenbeweglichkeiten (siehe weiter unten) berechnet.

In übersichtlicher Darstellung ist das gesamte Material in den Fig. 1 bis 3 wiedergegeben.

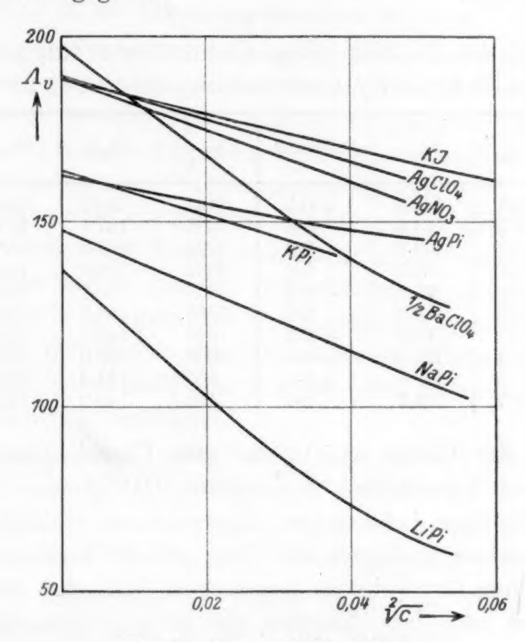


Fig. 3. Anorganische Salze.

III. Theoretischer Teil.

1. Ermittlung der Grenzleitfähigkeit.

Wie schon in früheren Arbeiten[1]) gezeigt wurde, stellt das Quadratwurzelgesetz von KOHLRAUSCH, das durch DEBYE und HÜCKEL[2]) theoretisch begründet wurde, eine geeignete Methode zur Ermittlung der Grenzleitfähigkeit in nichtwässerigen Lösungsmitteln dar. Zur Prüfung der Gültigkeit dieses Gesetzes haben wir in der Tabelle 40 die gemessenen Λ-Werte ($\Lambda_{\text{gef.}}$) den nach der Quadratwurzelformel $\Lambda_\infty = \Lambda_v + a\sqrt{c}$ berechneten ($\Lambda_{\text{ber.}}$) gegenübergestellt. Wir wählten Tetraäthylammoniumpikrat bei $t = 25°$ C. ($\Lambda_\infty = 163{\cdot}8$, $a = 372{\cdot}8$,

[1]) Vgl. WALDEN und ULICH, Z. physikal. Chem. **114**, 297. 1925. WALDEN, ULICH und BUSCH, Z. physikal. Chem. **123**, 455. 1926. WALDEN und BUSCH, Z. physikal. Chem. **140**, 103. 1929. [2]) DEBYE und HÜCKEL, Physikal. Ztschr. **24**, 320. 1923.

ermittelt nach der Methode der kleinsten Quadrate.) V bedeutet die Verdünnung in Litern pro Mol. In der vierten Spalte sind die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Äquivalentleitfähigkeiten angegeben.

Tabelle 40. Prüfung des Quadratwurzelgesetzes am Tetraäthylammoniumpikrat bei 25° C.

$V = \frac{1}{C}$	$\Lambda_{gef.}$	$\Lambda_{ber.}$	Differenz	$V = \frac{1}{C}$	$\Lambda_{gef.}$	$\Lambda_{ber.}$	Differenz
43066	162·1	162·0	+ 0·1	4165	158·2	158·0	+ 0·2
28496	161·6	161·6	0·0	3395	157·4	157·4	0·0
22647	161·3	161·3	0·0	2722	156·6	156·7	− 0·1
14800	160·7	160·7	0·0	2307	156·2	156·1	+ 0·1
13353	160·5	160·6	− 0·1	1850	155·1	155·1	0·0
11021	160·3	160·3	0·0	1555	154·3	154·3	0·0
10472	160·1	160·2	− 0·1	1246	153·3	153·2	+ 0·1
7703	159·7	159·6	+ 0·1	1003	152·0	152·0	0·0
6777	159·5	159·3	+ 0·2	505·3	147·6	147·4	+ 0·2
5439	158·7	158·7	0·0	405·5	145·0	145·3	− 0·3

Die aus der Tabelle ersichtliche gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Äquivalentleitfähigkeiten bestätigt die nach den bisherigen Erfahrungen zu erwartende Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes in Acetonitril. Das gleiche Ergebnis erhält man bei der Prüfung der weiteren gemessenen Salze mit Ausnahme von Lithiumpikrat und den Chloriden der nicht vollständig alkylierten Basen. Die graphische Extrapolation der „starken" Salze nach dem Quadratwurzelgesetz ist demnach gerechtfertigt. Für die Chloride der nicht vollständig alkylierten Ammoniumbasen beginnt die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes erst in Verdünnungen, die wir experimentell zum Teil nicht mehr erreichten. Die Grenzleitfähigkeiten dieser Salze berechneten wir aus den Ionenbeweglichkeiten (eingeklammerte Werte in Tabelle 39).

Die untere Gültigkeitsgrenze des Quadratwurzelgesetzes für die „starken" Salze haben wir nicht erreicht. Da sie sich nach WALDEN[1]) befriedigend durch die WALDENsche Formel[2]) $\varepsilon\sqrt[3]{v} = K$ wiedergeben lässt (unter der Annahme, dass oberhalb dieser „kritischen" Verdünnung v sich die Salze in den verschiedenen Lösungsmitteln in übereinstimmenden Zuständen in bezug auf Dissoziation, Assoziation

[1]) WALDEN, Z. physikal. Chem. **140**, 104. 1929. [2]) WALDEN, Z. physikal. Chem. **54**, 228. 1905.

usw. befinden), so ist eine Abbiegung von der Quadratwurzelgeraden in Acetonitril bei 25° C erst bei $v \simeq 200$ Liter zu erwarten, wenn man in die obige Formel $\varepsilon = 36$ [1]) und $\varkappa = 275$ [2]) einsetzt.

2. Die Stärke der untersuchten Salze.

Wie die graphische Darstellung der Äquivalentleitfähigkeiten im $\Lambda - \sqrt{c}$-Koordinatensystem dartut, zeigen sich starke Unterschiede zwischen den untersuchten Salzen in der Neigung der Quadratwurzelgeraden. In der Tabelle 41 haben wir die Konstanten der Grenzgeraden der gemessenen Salze zusammengestellt. Λ_∞ ist die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, a gibt die Tangenten der Neigungswinkel der Grenzgeraden an. In der sechsten Spalte sind die Quotienten aus a und Λ_∞ verzeichnet, in der siebenten sind unter $a_{\text{theor.}}$ die Neigungswinkel zusammengestellt, die nach den Forderungen der Debye-Hückel-Onsagerschen Theorie zu erwarten sind. Die $a_{\text{theor.}}$ sind nach dem von der oben genannten Theorie geforderten Ausdruck berechnet:

$$\Lambda_\infty = \Lambda + \left(\frac{0{\cdot}818 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} z^2 \Lambda_\infty + \frac{82\,z}{(DT)^{1/2}\eta}\right)\sqrt{c},$$

wobei wir

$$a_{\text{theor.}} = \frac{0{\cdot}818}{(DT)^{3/2}} z^2 \Lambda_\infty + \frac{82\,z}{(DT)^{1/2}\eta}$$

setzen. Unter Einsetzung der Werte für $D = 36$, $T = 298$, $z = 1$ und $\eta = 0{\cdot}0034376$ erhält man für 25° C den Ausdruck:

$$a_{\text{theor.}} = 0{\cdot}7362\,\Lambda_\infty + 230.$$

Aus diesem Ausdruck wurden unter Einsetzung der Werte für Λ_∞ (nach dem Quadratwurzelgesetz extrapoliert bzw. für die schwachen Salze, soweit möglich, aus den Ionenbeweglichkeiten berechnet) die Werte für $a_{\text{theor.}}$ gewonnen.

Die Salze sind in der Tabelle nach steigendem Neigungswinkel geordnet.

Der Neigungswinkel a lässt sich sowohl nach der Onsagerschen Formel, wie auch nach der Ostwald-Walden-Bredig-Regel in der von Walden [3]) angegebenen Form bestimmen:

$$\Lambda_\infty - \Lambda_v = \frac{k}{\varepsilon \cdot \eta \cdot v^{1/2}} = \frac{a}{v^{1/2}}.$$

---

[1]) Walden (Z. physikal. Chem. **46**, 149. 177. 1903) gibt $\varepsilon_{20} = 35{\cdot}8$ und Schlundt (Chem. Ztrblt. **1901**, I, 1139) $\varepsilon_{20} = 36{\cdot}4$ an. [2]) Als Mittelwert aus Tabelle 19 (Z. physikal. Chem. **140**, 104. 1929) berechnet. [3]) Walden, Leitvermögen der Lösungen **3**, 41. 1924.

Tabelle 41. Konstanten der Grenzgeraden.

Salz	t^0	Λ_∞	$a_{gef.}$	$\frac{a}{\Lambda_\infty}$	$a_{theor.}$
1. Tetrapropylammoniumpikrat . . .	25	145·9	280	1·92	337
2. Tetrapropylammoniumjodid	25	169·2	300	1·77	355
3. Tetrapropylammoniumperchlorat .	25	172·8	330	1·91	357
4. Silberpikrat	25	162·5	340	2·09	350
5. Tetramethylammoniumpikrat . . .	25	170·5	350	2·05	356
6. Tetraäthylammoniumpikrat	25	163·8	372·8	2·27	351
	0	127·0	300	2·36	280 [1]
	50	203·6	450	2·21	466 [2]
7. Tetraäthylammoniumjodid	25	187·1	390	2·08	368
8. Kaliumjodid	25	187·0	430	2·30	368
9. Tetramethylammoniumperchlorat .	25	197·5	450	2·28	376
10. Tetraäthylammoniumbromid	25	181·8	460	2·53	364
11. Tetraäthylammoniumperchlorat . .	25	190·6	460	2·41	371
12. Tetraäthylammoniumchlorid	25	174·9	480	2·74	359
13. Tetraäthylammoniumnitrat	25	190·0	500	2·63	370
14. Silberperchlorat	25	189·2	560	2·96	369
15. Kaliumpikrat	25	163·7	620	3·80	351
16. Silbernitrat	25	188·8	680	3·60	369
17. Natriumpikrat	25	147·5	700	4·70	339
18. Cetylammoniumpikrat	25	117·6	820	6·92	316
19. Triäthylammoniumpikrat	25	164·7	870	5·27	351
20. Diäthylammoniumpikrat	25	172·6	930	5·39	359
21. Äthylammoniumjodid	25	200·0	1000	5·00	377
22. iso-Butylammoniumpikrat	25	167·5	1120	6·70	353
23. Äthylammoniumpikrat	25	176·6	1150	6·50	360
24. Diäthylammoniumjodid	25	196·0	1200	6·13	374
25. Bariumperchlorat	25	197·5	1500	7·60	880 [3]
26. Lithiumpikrat	25	137·0	1680	12·2	331
27. Äthylammoniumbromid	25	194·8	2770	13·9	374
28. iso-Butylammoniumchlorid	25	(178·4)	6240	35	361
29. iso-Amylammoniumchlorid	25	~170	~6500	~38	357
30. Dimethylammoniumchlorid	25	~190	~6700	~35	370
31. Äthylammoniumchlorid	25	(187·5)	6730	36	368
32. Diäthylammoniumchlorid	25	(183·5)	8100	44	365
33. Di-iso-amylammoniumchlorid . . .	25	~163	~8550	~53	352
34. Triäthylammoniumchlorid	25	(178·0)	10160	57	359

[1]) Der Wert 280 wurde aus der Formel für $a_{theor.}$ unter der Annahme $\varepsilon_0 = 38$ berechnet nach der Gleichung: $a_{theor.} = 0{\cdot}7741\, \Lambda_\infty + 182$. [2]) Unter der Annahme $\varepsilon_{50} = 34$ berechnet nach der Gleichung: $a_{theor.} = 0{\cdot}7106\, \Lambda_\infty + 284$. [3]) Nach der Formel von ONSAGER (Physikal. Ztschr. 28, 287. 1927) berechnet:

$$a_{theor.} = \left(\frac{0{\cdot}986 \cdot 10^6}{(D \cdot T)^{3/2}} \cdot w \cdot \Lambda_\infty + \frac{29{\cdot}0}{(DT)^{1/2} \cdot \eta} (z_1 + z_2) \right) \sqrt{z_1 + z_2},$$

Setzt man die entsprechenden Werte ein ($k = 65·7$, $\varepsilon = 36$ und $\eta = 0·003438$), so erhält man $a = 531$. Dieser Wert ist, wie die obige Tabelle für die Salze 1 bis 7 zeigt, zu gross, die Kurven verlaufen für diese starken Salze flacher, dagegen stimmt er annähernd für die starken Salze 8 bis 14.

Andererseits ist die Übereinstimmung der aus den experimentellen Daten abgeleiteten a und der nach der ONSAGERschen Formel berechneten $a_{\text{theor.}}$ für die stärksten Salze (in der Tabelle ungefähr die ersten 7) befriedigend. Ebenso wird die Temperaturabhängigkeit von a durch die Formel gut wiedergegeben (vgl. Tetraäthylammoniumpikrat bei 0°, 25° und 50° C). Für die weiteren Salze nimmt die Übereinstimmung dann mehr und mehr ab. Bei den schwächsten Salzen erreicht der gefundene den 28fachen Wert des berechneten Neigungswinkels.

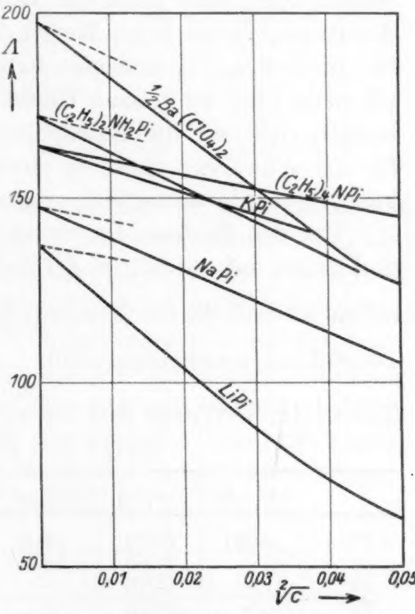


Fig. 4. Λ-Kurven starker und mittelstarker Salze im Acetonitril und ONSAGERsche Grenzgeraden.

Die Reihenfolge und die a-Werte der schwächsten Salze (Chloride) in Tabelle 41 sind durch die Unsicherheit der Λ_∞ nicht sichergestellt und die Verhältnisse werden durch das Zahlenmaterial wohl nur in erster Annäherung wiedergegeben.

Fig. 4 zeigt für einzelne Fälle die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen dem gefundenem und dem berechneten a-Wert und das immer stärkere Abbiegen der schwächeren Salze von der ONSAGERschen Grenzgeraden.

---

wobei $w = \frac{2q}{1+\sqrt{q}} z_1 \cdot z_2$ und $q = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot \Lambda_\infty}{(z_1+z_2)(z_2 l_1 + z_1 l_2)}$

bedeutet, wenn unter l_1 und l_2 die Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung und unter z_1 und z_2 die Absolutwerte der Wertigkeiten der Ionen verstanden werden. Die Beweglichkeiten wurden wie weiter unten beschrieben berechnet ($l_{1/2\,Ba} = l_1 = 93·0$; $l_{ClO_4} = l_2 = 104·5$). Man erhält nach Einsetzen der Werte den Ausdruck

$$a_{\text{theor.}} = (263·1 + 244·3)\sqrt{3} = 880.$$

Der Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist nach dem Quadratwurzelgesetz für die Salze, bei denen $\frac{a}{a_{\text{theor.}}} > 1$ ist, wahrscheinlich zu hoch bestimmt, da anzunehmen ist, dass auch diese Salze mit der nach der ONSAGERschen Formel berechneten Neigung bei unendlicher Verdünnung in die Ordinate einmünden. Die von uns zur Extrapolation benutzte Quadratwurzelgerade wäre dann die Wendetangente. Doch ist der Versuch der Extrapolation unter Berücksichtigung der ONSAGERschen Formel für die in Frage kommenden Salze (in Tabelle 41 etwa vom Lithiumpikrat ab) mit so grossen Unsicherheiten und Willkürlichkeiten verknüpft, dass wir die Extrapolation nach dem Quadratwurzelgesetz für die schwachen Salze in Acetonitril bevorzugen. Die Änderung von Λ_∞ würde ausserdem prozentual nur wenig ins Gewicht fallen.

Um den Einfluss der chemischen Konstitution von Kation und Anion auf die Stärke der Salze zu prüfen, haben wir in den Tabellen 42 und 43 die klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ bei $v =$ 10000 Liter zusammengestellt.

Tabelle 42. α-Werte der anorganischen und tetraalkylierten Salze bei $v = 10000$ Liter.

	$(CH_3)_4N^+$	$(C_2H_5)_4N^+$	$(C_3H_7)_4N^+$	Li^+	Na^+	K^+	Ag^+	$^1/_2 Ba^{++}$
Pi^-	0·980	0·979	0·983	0·878	0·946	0·963	0·981	—
J^-	—	0·980	0·982	—	—	0·977	—	—
Br^-	—	0·976	—	—	—	—	—	—
Cl^-	—	0·973	—	—	—	—	—	—
ClO_4^-	0·978	0·976	0·982	—	—	—	0·970	0·924
NO_3^-	—	0·975	—	—	—	—	0·966	—

Die Wirkung der Kationennatur der tetraalkylierten Basen ist nur bei $(C_2H_5)_4N^+ < (C_3H_7)_4N^+$ eindeutig, $(CH_3)_4N^+$ scheint den gleichen Einfluss wie $(C_2H_5)_4N^+$ zu haben. Die Alkaliionen ordnen sich ebenso wie in den anderen Solvenzien nach steigendem Atomgewicht, d. h. der Dissoziationsgrad steigt mit steigendem Atomgewicht, also $Li < Na < K < Ag$.

Bei gleichem Kation haben die Pikrate bzw. die Jodide den höchsten α-Wert. Die übrigen Anionen ordnen sich in der Reihenfolge $ClO_4 > Br > NO_3 > Cl$, so dass also in der Halogenreihe ebenso wie bei den Alkaliionen der Dissoziationsgrad mit dem Atomgewicht parallel läuft.

Die Dissoziationsgrade der **schwachen** Salze haben wir in Tabelle 43 zusammengestellt.

Tabelle 43. α-Werte der nicht vollständig alkylierten Ammoniumsalze bei $v = 10000$ Liter.

	Pi^-	J^-	Br^-	Cl^-
$C_2H_5NH_3^+$	0·935	0·950	0·858	0·641
iso-$C_4H_9NH_3^+$ . . .	0·933	—	—	0·628
iso-$C_5H_{11}NH_3^+$ . . .	—	—	—	0·632
$C_{16}H_{33}NH_3^+$	0·930	—	—	—
$(CH_3)_2NH_2^+$	—	—	—	0·648
$(C_2H_5)_2NH_2^+$	0·946	0·939	—	0·556
$(C_5H_{11})_2NH_2^+$	—	—	—	0·488
$(C_2H_5)_3NH^+$	0·947	—	—	0·419

Der Einfluss der Anionen ist der gleiche wie bei den starken Salzen. Auch hier ordnen sich die Salze bei gleichbleibendem Kation nach dem Dissoziationsgrad in der Reihenfolge *Pi* oder $J > Br > Cl$.

Bei den Kationen **gleichen Substitutionsgrades** ist jedoch das Verhalten dem der starken Salze entgegengesetzt. Bei den tetraalkylierten Basen wächst mit der Grösse der substituierten Radikale der Dissoziationsgrad. Die Salze der primären und sekundären Amine zeigen mit steigendem Atomgewicht abnehmenden Dissoziationsgrad.

Betrachtet man die Stärkeverhältnisse der vier äthylierten Amine, so erhält man folgendes Bild ($v = 10000$ Liter, $t = 25°$):

	Pi^-	J^-	Br^-	Cl^-
$C_2H_5NH_3^+$	0·935	0·950	0·858	0·641
$(C_2H_5)_2NH_2^+$	0·946	0·939	—	0·556
$(C_2H_5)_3NH^+$	0·947	—	—	0·419
$(C_2H_5)_4N^+$	0·979	0·980	0·976	0·973

Die nicht vollständig substituierten Amine der untersuchten Salze sind deutlich schwächer als das vollständig substituierte Tetraäthylammoniumsalz. Jedoch ist der Sinn der Reihenfolge bei gleichbleibendem Anion nicht gleich. Die Pikrate ordnen sich nach steigendem Dissoziationsgrad in der Reihenfolge:

tetra > tri > di > mono,

während die Chloride umgekehrtes Verhalten zeigen:

tetra > mono > di > tri.

Die Reihenfolge der Tendenz zur Ionenbildung der nicht vollständig substituierten Pikrate in Acetonitril ist also anders als in Äthylenchlorid[1]) und im geschmolzenen Zustand[2]):

Acetonitril: tetra > tri > di > mono,
Äthylenchlorid: tetra > tri > mono > di,
Schmelzfluss: tetra > di > tri > mono.

Das Verhältnis tetra > tri > mono ist in allen diesen drei Fällen gewahrt, doch zeigen die dialkylierten Salze ein sehr unregelmässiges Verhalten.

Die Gleichsinnigkeit der Abstufung $J > Br > Cl$ bleibt aber sowohl in Aceton[3]) wie in Äthylenchlorid und in Acetonitril gewahrt.

Wie Fig. 1 bis 3, die in Tabelle 41 zusammengestellten Werte der Grenzgeraden und die klassischen Dissoziationsgrade in Tabelle 42 und 43 zeigen, kann man die Salze in Acetonitril nach dem kleineren oder grösseren Neigungswinkel der Λ_v-Kurve in mehrere Gruppen einteilen:

1. „Starke" Salze mit flachem Verlauf der Λ_v-Kurve. Zu ihnen zählen alle Salze der tetraalkylierten Ammoniumbasen, ferner Silberpikrat, Silberperchlorat, Kaliumpikrat und Kaliumjodid. Die Λ_v-Kurve gehorcht von sehr niedrigen Verdünnungen ab ($v \sim 200$ Liter) dem Quadratwurzelgesetz und mündet mit einer Neigung von 300 bis 700 in die Ordinate ein.

2. „Schwache" Salze. Im Gegensatz zu den starken Salzen betragen die Äquivalentleitfähigkeiten der konzentrierteren Lösungen nur einen Bruchteil der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (z. B. $\Lambda_{v=500}$ von Triäthylammoniumchlorid nur 12% des Endwertes, dagegen $\Lambda_{v=500}$ von Tetraäthylammoniumpikrat 90% des Endwertes). Mit sinkender Konzentration steigt die Äquivalentleitfähigkeit zuerst langsam und dann immer schneller, um erst bei sehr hohen Verdünnungen ($v > 10000$ bis 20000 Liter) in die Quadratwurzelgerade überzugehen, die dann äusserst steil ($a = 5000$ bis 10000) der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung sich nähert. Zu den schwachen Salzen gehören die Chloride der nicht vollständig substituierten Amine.

Zwischen diesen beiden extremen Gruppen stehen

[1]) Walden und Busch, Z. physikal. Chem. **140**, 112. 1929. [2]) Walden, Ulich und Birr, Z. physikal. Chem. **131**, 15. 1927. [3]) Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Chem. **123**, 429. 1926.

3. die „mittelstarken" Salze, mit einem Neigungswinkel der Grenzgeraden von 700 bis 3000 (vgl. Tabelle 41). Sie erreichen schon bei verhältnismässig geringen Verdünnungen ($v = 400$ bis 1000 Liter) die Quadratwurzelgerade. Diese Gruppe umschliesst die Pikrate, Bromide und Jodide der nicht tetrasubstituierten Ammoniumbasen, ferner Lithiumpikrat, Natriumpikrat und Silbernitrat.

In Acetonitril lassen sich die Salze also ebenso wie in Aceton und Äthylenchlorid in drei Gruppen einordnen, und zwar finden wir dort wie hier die gleichen Salze in den gleichen Gruppen wieder. In allen drei Lösungsmitteln sind die Salze der tetraalkylierten Ammoniumbasen starke Elektrolyte, die Chloride der nicht vollständig substituierten Salze sind schwach und die Pikrate und Jodide dieser Amine mittelstark. In allen diesen Lösungsmitteln ordnen sich die Alkaliionen nach der Stärke in der Reihenfolge $K > Na > Li$ und die Halogenionen ebenfalls nach fallendem Atomgewicht: $J > Br > Cl$.

Wir wollen im folgenden einen Querschnitt durch verschiedene Arten von Lösungsmitteln legen, indem wir die Dissoziationsgrade von je einem Vertreter der drei Klassen von Salzen, die uns in verschiedenen Lösungsmitteln entgegengetreten sind, untersuchen. Wir nehmen Tetraäthylammoniumpikrat vom Typus der starken Salze, Diäthylammoniumpikrat von den mittelstarken und Diäthylammoniumchlorid als Beispiel eines schwachen Salzes. Die Dissoziationsgrade sind für 25° C und 2000 Liter Verdünnung berechnet. Wir erhalten dann folgendes Bild:

Solvens	$(C_2H_5)_4NPi$	$(C_2H_5)_2NH_2Pi$	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$	DK	$\mu \cdot 10^{18}$
Wasser	0·99 [1]	0·97 [2]	0·97 [3]	80	1·8 [4]
Methylalkohol [5]	0·95	—	0·92	31	1·7
Äthylalkohol [5]	0·89	—	0·88	24	1·7
Acetonitril	0·95	0.90	0·31	36	3·8 (3·11) [6]
Aceton [7]	0·88	0·76	0·10	21	2·7
Äthylenchlorid [8]	0·47	0·005	~0	10	1·8
Chloroform	0·003 [9]	—	0·0001 [10]	5	1·0

[1]) Walden und Ulich, Z. physikal. Chem. **104**, 49. 1923. [2]) Birr, Diss. Rostock 1927. [3]) Bredig, Z. physikal. Chem. **13**, 191. 1894. [4]) Zahlen (abgerundet) entnommen Debye, Polare Molekeln. 1929. [5]) Walden, Ulich und Laun, Z. physikal. Chem. **114**, 275. 1924. [6]) O. Werner, Z. physikal. Chem. (B) **4**, 382. 1929. [7]) Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Chem. **123**, 429. 1926. [8]) Walden und Busch, Z. physikal. Chem. **140**, 89. 1929. [9]) Nach von uns ausgeführten, noch nicht veröffentlichten Messungen ($v = 4000$ Liter). [10]) $v = 50$ Liter.

Die in der Zusammenstellung aufgeführten Solventien zerfallen in zwei Gruppen, nach ihrer Fähigkeit, die individuellen Eigenschaften der gelösten Salze auszugleichen oder hervortreten zu lassen:

1. Die nivellierenden Lösungsmittel: Wasser, Methyl- und Äthylalkohol. Sie bringen die schwachen Salze zu nahezu vollständiger Dissoziation und heben damit die schwachen Salze auf das Niveau der starken.

2. Die differenzierenden Lösungsmittel: Acetonitril, Aceton, Äthylenchlorid und Chloroform. Sie gliedern die Salze nach der Dissoziation in wenigstens drei Gruppen: starke, mittelstarke und schwache Salze.

Jedoch ist das Differenzierungsvermögen dieser Lösungsmittel nicht gleich stark ausgeprägt. Es steigt von Acetonitril über Aceton zu den halogenierten Kohlenwasserstoffen.

In den beiden letzten Spalten der obigen Zusammenstellung haben wir zum Vergleich die Dielektrizitätskonstante (DK) und das elektrische Moment μ aufgenommen. Wie man sieht, besteht kein direkter Zusammenhang zwischen dem nivellierenden oder differenzierenden Charakter des Solvens und seiner DK oder seinem elektrischen Moment. Vielmehr scheint das Differenzierungsvermögen stark durch den chemischen Charakter des Lösungsmittels beeinflusst zu werden. So gehören die drei Lösungsmittel, die in ihrem Molekül *OH*-Gruppen enthalten, zu den nivellierenden.

Acetonitril gehört also zur Gruppe der differenzierenden Lösungsmittel, jedoch mit weniger stark ausgeprägtem Differenzierungsvermögen als Aceton.

3. Kohlrauschs Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen.

Die in Tabelle 39 zusammengestellten Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung ermöglichen eine Prüfung des Gesetzes von Kohlrausch, das die Additivität des Leitvermögens in unendlicher Verdünnung fordert. Wir lassen die Werte in übersichtlicher Anordnung folgen. Die Zahlen bedeuten die Λ_∞-Werte des betreffenden Salzes. Δ sind die Differenzen zwischen den einzelnen Werten.

Aus den Tabellen 44 und 45 geht eine befriedigende Erfüllung für die Forderung des Kohlrauschschen Gesetzes hervor, wie schon Walden (1905)[1]) für Acetonitril dargetan hatte.

[1]) Z. physikal. Chem. 54, 185. 1905.

Tabelle 44.

	Pi^-		ClO_4^-		J^-	
		$\varDelta = 27{\cdot}0$				
$(CH_3)_4N^+$	170·5		197·5		—	
	$\varDelta = 6{\cdot}7$	$\varDelta = 26{\cdot}8$	$\varDelta = 6{\cdot}9$	$\varDelta = 3{\cdot}5$		
$(C_2H_5)_4N^+$	163·8		190·6		187·1	
	$\varDelta = 17{\cdot}9$	$\varDelta = 26{\cdot}9$	$\varDelta = 17{\cdot}8$	$\varDelta = 3{\cdot}6$	$\varDelta = 17{\cdot}9.$	
$(C_3H_7)_4N^+$	145·9		172·8		169·2	

Tabelle 45.

	Pi^-		ClO_4^-		NO_3^-
		$\varDelta = 26{\cdot}8$		$\varDelta = 0{\cdot}6$	
$(C_2H_5)_4N^+$	163·8		190·6		190·0
	$\varDelta = 1{\cdot}3$		$\varDelta = 1{\cdot}4$		$\varDelta = 1{\cdot}2.$
Ag^+	162·5		189·2		188·8
		$\varDelta = 26{\cdot}7$		$\varDelta = 0{\cdot}4$	

4. Prüfung des sogenannten Stokesschen Gesetzes und der Waldenschen Regel.

Die Forderung des STOKESschen Gesetzes für Ionen (WALDEN), dass der Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeit mit dem der Fluidität übereinstimmt, lässt sich an dem vorliegenden Zahlenmaterial am Tetraäthylammoniumpikrat nachprüfen. Wie schon aus der Tabelle 41 hervorgeht, ist der Quotient aus der Tangente des Neigungswinkels der Grenzgeraden und der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung $\left(\frac{a}{\varLambda_\infty}\right)$ für Tetraäthylammoniumpikrat temperaturkonstant, d. h. der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist dem der Fluidität gleich. Eine weitere Prüfung ist bei der Annahme konstanter Ionenradien mit der Formel $\varLambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$ möglich.

Tetraäthylammoniumpikrat ergibt folgende Werte:

$t^0 =$	0°	25°	50°
$\varLambda_\infty \cdot \eta =$	0·5620	0·5631	0·5607

Im Mittel = **0·5619.**

Die Forderung des STOKESschen Gesetzes ist also erfüllt.

Der so erhaltene Wert für Tetraäthylammoniumpikrat stimmt sehr gut mit den in anderen Solvenzien erhaltenen Werten dieses Salzes überein. WALDEN[1]) erhält als Mittelwert bei einer kürzlich durchgeführten Neuberechnung des Wertes $\Lambda_\infty \cdot \eta$ in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Äthylenchlorid bei Temperaturen zwischen 0° bis 100° C 0·563. Unter Mitberücksichtigung der Werte in Acetonitril erhält man als Mittelwert für sechs verschiedene Solventien bei je drei verschiedenen Temperaturen für Tetraäthylammoniumpikrat

$$\Lambda_\infty \cdot \eta = 0{\cdot}5626 = 0{\cdot}563,$$

d. h. das Produkt aus der inneren Reibung und der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist von der Natur des Solvens und der Temperatur unabhängig.

Eine weitere Prüfung dieses von WALDEN[2]) 1906 aufgestellten Zusammenhangs wollen wir am Tetrapropylammoniumpikrat vornehmen. Die vorliegenden Messungen erlauben eine Prüfung in folgenden Lösungsmitteln:

Tabelle 46. Tetrapropylammoniumpikrat.

Lösungsmittel	t^0	Λ_∞	η	$\Lambda_\infty \cdot \eta$
Wasser[3])	18	45·98	0·01056	0·486
Aceton[4])	25	156·6	0·003158	0·494
			(0·00309	0·484)
Äthylenchlorid[5]) . .	25	62·1	0·007853	0·488
Dichloräthylen . . .	25	112·5	0·04365	0·491
Tetrachloräthan . .	25	30·3	0·01612	0·488
			(0·0164	0·497)
	0	20·3	0·02403	0·488
Acetonitril	25	145·9	0·003438	0·501
			Mittelwert:	**0·489**

Interessant ist ferner eine Zusammenstellung für Tetramethylammoniumpikrat.

[1]) WALDEN, Z. physikal. Chem. **140**, 118. 1929. [2]) WALDEN, Z. physikal. Chem. **55**, 249. 1906. [3]) BIRR, Diss. Rostock 1927. [4]) WALDEN, ULICH und BUSCH, Z. physikal. Chem. **123**, 466. 1926. [5]) WALDEN und BUSCH, Z. physikal. Chem. **140**, 102. 1929.

Tabelle 47. Tetramethylammoniumpikrat.

Lösungsmittel	t^0	Λ_∞	η	$\Lambda_\infty \cdot \eta$
Wasser[1]	18	65·00	0·01056	(0·686)
Methylalkohol[4]	25	114·9[5]	0·00546[6]	(0·626)
Äthylalkohol[4]	25	53·4[5]	0·001096[7]	0·585
Aceton[2]	25	187·0	0·003158	0·591
Äthylenchlorid[3]	25	74·9	0·007853	0·587
Acetonitril	25	170·5	0·003438	0·586
Propionitril[8]	25	142[5]	0·00413	0·588
Cyanessigsäure-äthylester[9]	25	23·4[5]	0·0250	0·585

Mittelwert: **0·587**
ohne Wasser und Methylalkohol

Tabelle 47 zeigt, dass Tetramethylammoniumpikrat sich in vielen bisher genauer untersuchten nichtwässerigen Solventien mit Ausnahme des Methylalkohols der WALDENschen Regel unterordnet, in diesen Lösungsmitteln wahrscheinlich also nicht solvatisiert ist.

Ebenso scheint, wie aus der Tabelle 48 hervorgeht, Tetraäthylammoniumperchlorat der WALDENschen Regel weitgehend zu gehorchen.

Tabelle 48. Tetraäthylammoniumperchlorat.

Solvens	t^0	$\Lambda_\infty \cdot \eta$
Aceton	0—50	0·660—0·655
Acetonitril	25	0·655
Methylalkohol	25	0·665
Äthylenchlorid	25	0·638

Mittelwert: **0·655**

[1]) BIRR, Diss. Rostock 1927. [2]) WALDEN, ULICH und BUSCH, Z. physikal. Chem. **123**, 466. 1929. [3]) WALDEN und BUSCH, Z. physikal. Chem. **140**, 102. 1929. [4]) WALDEN, ULICH und LAUN, Z. physikal. Chem. **114**, 295. 1924. [5]) Λ_∞ für Tetramethylammoniumpikrat wurde berechnet aus den Ionenbeweglichkeiten nach WALDEN (Z. physikal. Chem. **140**, 102. 1929). Vgl. auch ULICH, Ionenbeweglichkeiten (Fortschr. d. Chemie **18**, Heft 10. 1926). [6]) LEWIS, J. Amer. Chem, Soc. **47**, 626. 1925. [7]) J. Chem. Soc. London **1928**. 1919. [8]) WALDEN, Z. physikal. Chem. **54**, 187. 1905. Bull. Acad. Imp. des Sc., St. Pétersburg **1913**, 439, 569. [9]) WALDEN, Z. physikal. Chem. **54**, 167. 1905. Bull. Acad. Imp. des Sc., St. Pétersburg **1913**, 441.

5. Berechnung der Ionenbeweglichkeiten in Acetonitril.

Unter der Annahme der Gültigkeit der WALDENschen Regel $\Lambda_\infty \cdot \eta = \varkappa = 0{\cdot}563$ für Tetraäthylammoniumpikrat und unter Aufteilung dieses Produkts in die Summe der Produkte der Ionenbeweglichkeiten[1])

$$\Lambda_\infty \cdot \eta = K = l_\varkappa \cdot \eta + l_A \cdot \eta = k_1 + k_2$$

und

$$l_\varkappa \cdot \eta = k_1, \qquad \text{ebenso} \quad l_A \cdot \eta = k_2$$

kann man die Ionenbeweglichkeiten in Acetonitril für $(C_2H_5)_4N^+$ bzw. Pi^- nach der Formel berechnen:

$$l_{CH_3CN} = \frac{k_1}{\eta_{CH_3CN}}.$$

Die Beweglichkeiten der anderen Ionen können dann durch Subtraktion des einen dieser beiden Ionen von der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung des betreffenden Salzes erhalten werden.

Wir benutzten als Grundlage[2]) für das Produkt $l \cdot \eta = k$ $[(C_6H_2)(NO_2)_3]O^-$

$$l_A \cdot \eta = \mathbf{0{\cdot}267}.$$

Wir erhalten dann für die Beweglichkeit des Pikrations in Acetonitril

$$l_{Pi^-}^{25^\circ} = \frac{0{\cdot}267}{\eta_{CH_3CN}} = \frac{0{\cdot}267}{0{\cdot}003437_6} = 77{\cdot}66 = \mathbf{77{\cdot}7},$$

und für die Beweglichkeit des Tetraäthylammoniumions unter der Annahme[2]) $l \cdot \eta = 0{\cdot}296$

$$l_{N(C_2H_5)_4^+}^{25^\circ} = \frac{0{\cdot}296}{0{\cdot}003437_6} = 86{\cdot}10 = \mathbf{86{\cdot}1}.$$

Wir erhalten durch Addition

$$l_K + l_A = \Lambda_\infty$$

$$77{\cdot}7 + 86{\cdot}1 = 163{\cdot}8,$$

also einen Wert, der mit dem aus unseren Messungen nach dem Quadratwurzelgesetz extrapolierten identisch ist.

Die Beweglichkeiten des Pikrat- und Tetraäthylammoniumions bei 0° und 50° C wurden ebenso berechnet.

Die weiteren Ergebnisse der Auswertungen unserer Messungen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

---

[1]) WALDEN, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **113**, 113. 1920. Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen S. 185, 1923. [2]) WALDEN und ULICH, Z. physikal. Chem. **106**, 89. 1923. **107**, 220. 1923. WALDEN und BUSCH, Z. physikal. Chem. **140**, 119. 1929. ULICH, Ionenbeweglichkeiten (Fortschr. d. Chemie **18**, Heft **10**. 1926).

Tabelle 49. Kationenbeweglichkeit in Acetonitril.

Kation	t^0	l	$l\cdot\eta$	Kation	t^0	l	$l\cdot\eta$
$(CH_3)_4N^+$	25	92·9	0·317	$(CH_3)_2NH_2^+$	25	101	0·35
$(C_2H_5)_4N^+$	0	66·8	0·295	$(C_2H_5)_2NH_2^+$	25	94·3	0·324
	25	86·1	0·296	(iso-$C_5H_{11})_2NH_2^+$	25	76	0·261
	50	107·4	0·295	$(C_2H_5)_3N^+$	25	87·0	0·30
$(C_3H_7)_4N^+$	25	68·2	0·234	Li^+	25	59·3	0·209
$C_2H_5NH_3^+$	25	98·9	0·340	Na^+	25	69·8	0·240
iso-$C_4H_9NH_3^+$	25	89·8	0·309	K^+	25	85·9	0·295
iso-$C_5H_{11}NH_3^+$	25	83	0·285	Ag^+	25	84·8	0·291
$C_{16}H_{33}NH_3^+$ (Cetyl-)	25	39·9	0·134	$^1/_2\, Ba^+$	25	93·0	0·319

Tabelle 50. Anionenbeweglichkeiten in Acetonitril.

Anion	t^0	l	$l\cdot\eta$	Anion	t^0	l	$l\cdot\eta$
$[(C_6H_2)(NO_2)_3]O^-$	0	60·3	0·267	Br^-	25	95·7	0·329
	25	77·7	0·267	J^-	25	101·0	0·347
	50	96·4	0·266	ClO_4^-	25	104·5	0·359
Cl^-	25	88·8	0·305	NO_3^-	25	103·9	0·357

In den nachfolgenden Tabellen haben wir aus den älteren Leitfähigkeitsmessungen von WALDEN die Ionenbeweglichkeiten von einigen von uns nicht gemessenen Ionen bestimmt. Wir extrapolierten zu diesem Zweck die vorliegenden Λ_v-Werte nach dem Quadratwurzelgesetz und bestimmten aus der so erhaltenen Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen nach dem oben beschriebenen Verfahren.

Wir bestimmten Λ_∞ für folgende Messreihen:

Salz	t^0	Λ_∞
Tetramethylammoniumrhodanid[1]	25	216
Tetraamylammoniumjodid[2]	25	154 (?)
Pikrinsaures Piperidin[3]	25	171
Triamylammoniumjodid[4]	25	140
Tetraäthylammoniumjodid[5]	0	158
Kaliumjodid[6]	0	153

[1]) WALDEN, Bull. Acad. Imp. des Sc., St. Pétersburg **1913**, 579. [2]) WALDEN, Bull. Acad. Imp. des Sc., St. Pétersburg **1913**, 566. [3]) WALDEN, Bull. Acad. Imp. des Sc., St. Pétersburg **1913**, 572. [4]) WALDEN, Bull. Acad. Imp. des Sc., St. Pétersburg **1913**, 574. [5]) WALDEN, Z. physikal. Chem. **58**, 505. 1907. [6]) WALDEN, Z. physikal. Chem. **59**, 205. 1907.

Daraus bestimmten wir folgende Ionenbeweglichkeiten:

Tabelle 51. Ionenbeweglichkeiten in Acetonitril.

Kation	t°	l	$l \cdot \eta$	Anion	t°	l	$l \cdot \eta$
$(C_5H_{11})_4N^+$	25	53·0	0·182(?)	SCN^-	25	123·2	0·424
		(43·1	0·148)	J^-	0	91·1	0·404
$(C_5H_{11})_3NH^+$	25	39·0	0·134				
Piperidin$^+$	25	93·3	0·321				
K^+	0	61·9	0·274				

Das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten in Acetonitril zu denen in den bisher am genauesten untersuchten nichtwässerigen Lösungsmitteln Methylalkohol[1]), Äthylalkohol[2]), Aceton[2]) und Äthylenchlorid[3]) zeigen die beiden nachfolgenden Tabellen der Anionen- und Kationenbeweglichkeiten bei 25° C. Für diese Lösungsmittel wurden die von WALDEN[4]) neu berechneten Ionenbeweglichkeiten verwendet.

Tabelle 52. Anionenbeweglichkeiten bei 25° C.

Solvens		Pikrat$^-$	Cl^-	Br^-	J^-	ClO_4^-	NO_3^-
Methylalkohol	l	48·9	51·0	55·5	61·0	69·1	60·7
	$l \cdot \eta$	0·267	0·279	0·303	0·334	0·378	0·332
Äthylalkohol .	l	24·4	21·2	—	26·4[5])	—	25·8
	$l \cdot \eta$	0·268	0·232	—	0·290	—	0·283
Aceton	l	84·5	105·1	—	116·0[6])	116·0	—
	$l \cdot \eta$	0·267	0·332	—	0·366	0·366	—
Acetonitril . .	l	77·7	88·8	95·7	101·0	104·5	103·9
	$l \cdot \eta$	0·267	0·305	0·329	0·347	0·359	0·357
Äthylenchlorid	l	34·0	31·8	—	39·1	43·8	—
	$l \cdot \eta$	0·267	0·250	—	0·308	0·343	—
Mittelwerte. . .	$l \cdot \eta$	0·267	—	(0·316)	—	(0·361)	—

1) WALDEN, ULICH und LAUN, Z. physikal. Chem. **114**, 275. 1925. FRAZER und HARTLEY, Proc. Royal Soc. London **109**, 351. 1925. 2) WALDEN, ULICH und BUSCH, Z. physikal. Chem. **123**, 429. 1926. 3) WALDEN und BUSCH, Z. physikal. Chem. **140**, 89. 1929. 4) WALDEN, Z. physikal. Chem. **140**, 121. 1929.

5) ISAACS und PARTINGTON (Trans. Faraday Soc. **25**, 53. 1929) bestimmten in Äthylalkohol aus EMK-Messungen die Überführungszahl des Jodions in NaJ zu 0·5815 und in KJ zu 0·550 für Lösungen von 0·5 bis 0·001 norm. Wir berechnen aus obiger Tabelle: $n_{J^-}(NaJ) = 0{\cdot}543$ und $n_{J^-}(KJ) = 0{\cdot}520$.

6) Nach BIRKENSTOCK (Z. physikal. Chem. **138**, 439. 1928) ist die direkt bestimmte Überführungszahl des Jodions in Acetonlösungen von Jodnatrium $n_J = 0{\cdot}614$. Wir finden für unendliche Verdünnungen $n_J = \frac{116{\cdot}0}{184{\cdot}6} = 0{\cdot}628$. MAC BAIN und COLEMAN (1919) hatten $n_J = 0{\cdot}682$ bis $0{\cdot}566$ gefunden.

Tabelle 53. Kationenbeweglichkeiten bei 25° C.

Solvens		$(CH_3)_4N^+$	$(C_2H_5)_4N^+$	$(C_3H_7)_4N^+$	Li^+	Na^+	K^+
Methylalkohol	l	66	54·1	—	39·9	46·0	53·9
	$l \cdot \eta$	0·360	0·296	—	0·218	0·251	0·294
Äthylalkohol	l	29·5	27·0	—	17·8	22·3	24·5
	$l \cdot \eta$	0·324	0·296	—	0·195	0·245	0·269
Aceton	l	102·5	93·0	72·1	70·5	68·6	69·6
	$l \cdot \eta$	0·323	0·296	0·228	0·222	0·217	0·220
Acetonitril	l	92·9	86·1	68·2	59·3	69·8	85·9
	$l \cdot \eta$	0·317	0·296	0·234	0·209	0·240	0·295
Äthylenchlorid	l	40·9	37·3	28·2	—	—	—
	$l \cdot \eta$	0·321	0·293	0·222	—	—	—
Mittelwerte	$l \cdot \eta$	0·321 (ohne CH_3OH)	0·295	0·228	(0·211)	(0·238)	—

Überführungsmessungen in Acetonitril, die mit den von uns berechneten Ionenbeweglichkeiten verglichen werden können, liegen an Silbernitrat von Schlundt[1]), Koch[2]) und Morgan[3]) vor. Wir haben in der Tabelle 54 die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 54. Überführungszahlen in Acetonitril ($AgNO_3$).

Autoren	t^0	C[4])	$n_{NO_3^-}$	n_{Ag^+}	$n_{NO_3^-} + n_{Ag^+}$
Schlundt	18	0·10	0·552	0·448	1·000
	18	0·0286	0·527	0·471	0·998
Morgan	18	0·10	—	0·442	—
	18	0·0286	—	0·448	—
Koch (Mittelwert aus EMK-Messungen)	25	—	—	0·458	—
Walden und Birr (aus Ionenbeweglichkeit berechnet)	25	0·000	0·551	0·449	1·000

Die von uns berechneten Überführungszahlen zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit den Werten von Koch und Morgan.

Vergleicht man die Beweglichkeit der isomeren Ionen miteinander, so erhält man für fünf Lösungsmittel, in denen die Beweglichkeit dieser Ionen bekannt ist, folgendes Bild:

[1]) Schlundt, J. physic. Chem. 6, 159. 1902. [2]) Koch, J. Chem. Soc. London 1928, 526. [3]) Vgl. Koch, J. Chem. Soc. London, loc. cit. [4]) C = Mol pro Liter.

	Acetonitril 25°	Methylalkohol 25° (WALDEN, ULICH und LAUN)	Äthylalkohol 25° (WALDEN, ULICH und LAUN)	Aceton 25° (WALDEN, ULICH und CRUSCH)	Wasser 18° (Dissertation BIRR)
iso-$C_4H_9NH_3^+$	89·8	47	20·9	92·4	31·4
$(C_2H_5)_2NH_2^+$.	94·3	56	25·7	91·4	32·2
$(CH_3)_4N^+$ . . .	92·9	66	29·5	102·8	39·7

In Wasser, Methyl- und Äthylalkohol ordnet sich die Beweglichkeit der Ionen in der Reihenfolge: $(CH_3)_4N^+ > (C_2H_5)_2NH_2^+ > C_4H_9NH_3$. In Aceton ist die Beweglichkeit der beiden nicht vollständig substituierten Amine vertauscht, während in Acetonitril zwar die Reihenfolge der nicht vollständig substituierten Amine gewahrt ist, aber $(CH_3)_4N^+$ wandert langsamer als $(C_2H_5)_2NH_2^+$.

Bei den beiden Isomeren

$$C_2H_5NH_3^+ \quad l = 98{\cdot}9 \qquad \text{und} \qquad (CH_3)_2NH_2^+ \quad l = 101$$

wandert ebenfalls das dialkylierte Ion schneller, doch ist die Ionenbeweglichkeit des Dimethylammoniumions mit einiger Unsicherheit verknüpft, da eine sichere Extrapolation der Λ_v-Werte des Dimethylammoniumchlorids auf unendliche Verdünnung bei der Steilheit der Kurve nicht möglich war.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der drei Alkaliionen ordnen sich im gleichen Sinne $K^+ > Na^+ > Li^+$ wie in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, ebenso die Beweglichkeiten der drei Halogene:

$$J^+ > Br^+ > Cl^+.$$

Interessant ist ferner der Vergleich der Beweglichkeiten von anorganischen Anionen und Kationen in verschiedenen Lösungsmitteln. Für $l_{Cl^-} : l_{K^+}$ und $l_{J^-} : l_{K^+}$ erhalten wir in Wasser, Methyl-, Äthylalkohol, Aceton und Acetonitril für 25° C:

Tabelle 55.

Lösungsmittel	$l_{Cl^-} : l_{K^+}$	$l_{J^-} : l_{K^+}$
Wasser	1·02	1·025
Methylalkohol . .	0·95	1·13
Äthylalkohol . . .	0·87	1·08
Acetonitril	1·03	1·18
Aceton	1·51	1·66

Auf einen Erklärungsversuch dieser Verhältniszahlen werden wir weiter unten zurückkommen.

6. Berechnung der Solvatationszahlen in Acetonitril[1]).

Unter der Annahme einer festhaftenden Hülle von Lösungsmittelmolekülen um das wandernde Ion und der Gültigkeit des STOKESschen Gesetzes, kann man den Radius[2]) und damit den Raum berechnen, den das wandernde Ion einnimmt. Zieht man hiervon den Raum ab, den die nackten Ionen einnehmen würden, so muss die Differenz den von den Solvatationsmolekülen beanspruchten Raum darstellen. Dividiert man diese Differenz durch etwa das halbe Molvolumen[3]) des reinen Lösungsmittels, so erhält man die Solvatationszahl, d. h. die Anzahl Moleküle Lösungsmittel, die an einem Ion festhaften. Die Genauigkeit der so erhaltenen Solvatationszahl ist absolut nicht sehr gross, doch sind die Zahlen untereinander gut vergleichbar. Wir stellen unsere so erhaltenen Werte zusammen mit denen von ULICH[4]) für Methyl-, Äthylalkohol und Aceton.

Tabelle 56. Solvatationszahlen.

Lösungsmittel	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-	J^-
Methylalkohol	7	5–6	4	4	3	1
Äthylalkohol	6	4	3–4	4	4	2
Acetonitril	9	6	3	2	1–2	0–1
Aceton	4	4–5	4	2	1	0–1

In Acetonitril sind ebenso wie in den drei anderen Lösungsmitteln die Kationen mehr solvatisiert als die Anionen.

Es scheint, dass die obigen Solvatationszahlen (ebenso wie die Verhältniszahlen der Beweglichkeiten) in weitgehender Weise durch die Grösse des Dipolmoments und die Lage der Dipole des Lösungsmittels erklärt werden können[4]). In den vier zusammengestellten Fällen ist das Dipolmoment des Lösungsmittels im wesentlichen durch Atomgruppen mit negativem Charakter bedingt (*OH*, *CN*, *CO*), während die Alkylreste nur eine untergeordnete Bedeutung besitzen[5]). Es werden also die positiven Ionen bei einer etwaigen Solvatation

[1]) Vgl. ULICH, Ionenbeweglichkeit (Fortschr. d. Chemie **18**, Heft 10, S. 50). ULICH, Trans. Faraday Soc. **23**, 391. 1927. ULICH und BIRR, Z. angew. Chem. **41**, 446. 1928. [2]) Die Radien der nackten Ionen wurden aus Gittermessungen berechnet. Vgl. ULICH, Trans. Faraday Soc., loc. cit. [3]) Bei Rechnung mit dem einfachen Molvolumen würde man eine zu kleine Solvatationszahl erhalten, da die Packung der Moleküle in der Solvatationshülle durch die elektrische Ladung des Ions dichter ist als im freien Lösungsmittel. [4]) Vgl. ULICH, Ionenbeweglichkeiten, loc. cit. [5]) Vgl. DEBYE, Polare Molekeln, S. 58. 1929.

den negativen Ionen gegenüber bevorzugt sein, was in allen vier Lösungsmitteln durch die Tabelle bestätigt wird. Nun liegen in Acetonitril und in Aceton die negativen, endständigen Gruppen freier als in den Alkoholen, in denen das negative *O* durch das Alkyl und das positive *H* eine mehr zentrale Lage einnehmen. Es wäre also in Aceton und in Acetonitril mit etwa gleicher Lage des Dipols als ausschlaggebender Faktor für die Solvatationszahlen die Grösse des Dipolmoments anzusehen. In der Tat hat das Acetonitril mit den höheren Solvatationszahlen das grössere Dipolmoment:

$$\mu \cdot 10^{18}_{(\text{Acetonitril})} \sim 3{\cdot}1 \text{ (bzw. } 3{\cdot}4), \quad \mu \cdot 10^{18}_{(\text{Aceton})} \sim 2{\cdot}8\ ^{1})\ ^{2}).$$

Ein Vergleich dieser Solvatationszahlen mit denen der Alkohole lässt sich wegen der anderen Lage der Pole in diesen Stoffen nicht durchführen. Doch ist in diesen Lösungsmitteln wegen der grösseren Gleichberechtigung beider Pole (in Aceton und Acetonitril ist die positive Ladung über den Alkylrest „zersplittert“, in den Alkoholen auf dem *H* der *OH*-Gruppe „konzentriert“) eine nicht so starke Bevorzugung der Kationen den Anionen gegenüber bei der Solvatation zu erwarten.

Die hier gezeigten Zusammenhänge können gleichfalls als Erklärung für die Verhältniszahlen der Beweglichkeiten der Anionen und Kationen in diesen Lösungsmitteln dienen.

Zusammenfassung.

1. Es werden Dichte und Viskosität von Acetonitril (Eigenleitfähigkeit $\varkappa_{25} = 5$ bis $10 \cdot 10^{-8}$) bei 0°, 25° und 50° C bestimmt.

2. Es werden exakte Leitfähigkeitsmessungen bei 25° C bis zu Verdünnungen $v \simeq 50000$ Liter/Mol an folgenden 35 Salzen durchgeführt: Tetramethylammoniumpikrat, -perchlorat, Tetraäthylammoniumpikrat, -chlorid, -bromid, -jodid, -perchlorat, -nitrat, Tetrapropylammoniumpikrat, -perchlorat, -jodid, Äthylammoniumpikrat, -chlorid, -bromid, -jodid, iso-Butylammoniumpikrat, -chlorid, iso-Amylammoniumchlorid, Cetylammoniumpikrat, Dimethylammoniumchlorid, Diäthylammoniumpikrat, -chlorid, -jodid, Di-iso-amylammoniumchlorid, Triäthylammoniumpikrat, -chlorid, Lithiumpikrat, Natriumpikrat, Kaliumpikrat, -jodid, Silberpikrat, -perchlorat, -nitrat, Barium-

[1]) Zahlen der Momententabelle von Debye (loc. cit.) entnommen. Vgl. auch O. Werner, Z. physikal. Chem. (B) 4, 382. 1929. [2]) Eine weitere Erklärungsmöglichkeit bestände in der verschiedenen Grösse der Alkylreste in Aceton und Acetonitril.

perchlorat und Ceronitrat sowie an Tetraäthylammoniumpikrat bei 0° und 50° C.

3. Es wird die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes gezeigt.

4. Die Stärke der Salze wird untersucht und der Einfluss der Salznatur und der Einfluss des Lösungsmittels auf die Stärke der Salze besprochen.

5. Die Gültigkeit des KOHLRAUSCHschen Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen wird in Acetonitril an einigen Beispielen nachgewiesen.

6. Die Gültigkeit des STOKESschen Gesetzes für Ionen (WALDEN) wird an Tetraäthylammoniumpikrat geprüft.

7. Die WALDENsche Regel $\Lambda_{\infty} \cdot \eta = \text{const}$ wird an Tetraäthylammoniumpikrat und an einigen anderen Salzen geprüft.

8. Auf Grund der WALDENschen Regel werden Ionenbeweglichkeiten, ausgehend vom Pikration, berechnet. Ältere Messungen (WALDEN) werden nach dem Quadratwurzelgesetz extrapoliert und daraus ebenfalls Ionenbeweglichkeiten für einige von uns nicht gemessene Ionen berechnet.

9. Es werden die Solvatationszahlen der Alkali- und Halogenionen in Acetonitril berechnet.

Die vorliegende Arbeit wurde zum Teil mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt.

Rostock, Physiko-Chemisches Institut der Universität.

August 1929.

Bücherschau.

Vom Erz zum metallischen Werkstoff, von W. GUERTLER und W. LEITGEBEL. (Band I der Sammlung „Der metallische Werkstoff" herausgegeben von W. GUERTLER). XXIII + 426 Seiten mit 176 Abbildungen und 30 Tabellen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. Preis geh. M. 30.—, geb. M. 32.—.

Nachdem bereits 1925 Band II der genannten Sammlung: „Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle" von G. SACHS erschienen war, darauf 1928 eine deutsche Übersetzung des Buches von W. E. HUGHES, „Modernes elekrolytisches Überziehen" als Band III, wird im vorliegenden Band I von W. GUERTLER selbst der Versuch unternommen, einen Überblick über die Gesamtheit der metallurgischen und metallkundlichen Wissensgebiete zu geben. Es sollen die allgemeinen Leitlinien für die metallurgischen Verfahren entwickelt und der Studierende wie auch der Praktiker soll auf das notwendige theoretische „Rüstzeug" hingewiesen werden. Dieser Zweck des Buches ist zweifellos begrüssenswert, und wenn das Werk mit aller nötigen Sorgfalt abgefasst worden wäre, müsste ihm der Erfolg sicher sein. Leider ist es den Herren Verfassern nicht gelungen, den überaus vielseitigen Stoff genügend zu meistern, und allenthalben weist das Buch die bedenklichsten Schwächen auf, die seinen Wert für den Gebrauch in Unterricht und Praxis erheblich mindern.

Es ist durchaus richtig, wenn immer wieder in dem Buche ausgeführt wird, dass eine tiefere Erkenntnis der metallkundlichen Probleme wie auch der metallurgischen Verfahren nur auf einer gediegenen Kenntnis der physikalischen Chemie erreichbar ist. Gerade in diesem Punkt aber versagt das Buch, die Ausführungen im zweiten Teil sind vielfach nicht nur unklar, sondern direkt unrichtig. Es hilft dem Studierenden auch nichts, wenn auf wirklich gute Lehrbücher der physikalischen Chemie hingewiesen wird, sind doch die grundlegenden Ausführungen im vorliegenden Text grossenteils für ihn nicht brauchbar. Dasselbe Urteil muss Referent zu seinem Bedauern über diejenigen Kapitel fällen, in welchen kristallographische Grenzgebiete der Metallkunde erörtert werden. Es ist im Rahmen dieser Besprechung völlig ausgeschlossen, auf die zahlreichen Irrtümer einzugehen, die hier untergelaufen sind, ganz abgesehen von den noch zahlreicheren Flüchtigkeiten der Darstellung. Der Begriff von der Raumgittertheorie, welchen der Leser nach diesem Text erhalten müsste, wäre doch nur sehr kümmerlich. Die Diskussion der „Physikalischen Eigenschaftslehre" bewegt sich auch auf einem niedrigen Niveau. Jedenfalls ist die Darstellung im Text für die nach dem Vorwort und der Einführung des Buches beim Leser hoch gespannten Erwartungen eine empfindliche Enttäuschung. Selbst auf dem ureigensten Gebiet der Metallkunde ist die Darstellung überaus dürftig; man vermisst im Interesse des Studierenden auch irgendeine schlichte Deutung der aus der Phasenregel sich entwickelnden Zustandsdiagramme. Überhaupt ist an dem Buch zu beanstanden, wie wenig auf den Leser Rücksicht genommen ist, ob er Studierender oder Praktiker sei; man fragt sich bei der Lektüre oft, für wen nun eigentlich das Ganze bestimmt sei? Teils hat man den Eindruck einer Niederschrift einer akademischen Vorlesung, teils den von einzelnen Notizen eines Metallhüttentechnikers. Einheitlichkeit fehlt dem ganzen Werk, und es wird

jedem Leser grosse Schwierigkeiten machen, danach den gebotenen Stoff mit hinreichender Kritik zu überschauen. Pädagogisch wenig geschickt sind die gelegentlichen Hinweise auf Dinge, die erst in späteren Kapiteln abgehandelt werden, zum wirklichen Verständnis aber schon vordem nötig sind; bei ein wenig mehr Sorgfalt wäre dies leicht vermieden worden. Man sehe — nur ein Beispiel — die äusserst schwerfällige Darlegung des Phasenbegriffs (S. 259 und 266)! Pädagogisch wertlos sind Angaben über die Zahl möglicher binärer, ternärer oder quaternärer Legierungen usw.; auch kann Referent gar nicht den Nutzen der Tabellen einsehen, welche in den ersten 14 Kapiteln jeweils angeben die Gliederung des Stoffes, das „theoretische Rüstzeug", im „Allgemeinen" und „Einzelnen", ferner die „Nutzanwendung" im „Allgemeinen" und „Einzelnen"; an vielen Stellen besonders der späteren Kapitel, wirken diese Übersichten ungemein künstlich und leer.

Zum Schluss noch ein anerkennendes Wort über den Versuch, in Tabellen und diagrammatischen Darstellungen die wichtigsten Daten über die Zusammensetzung, Eigenschaften und das Gleichgewichtsverhalten der Legierungen zu geben. Hier ist zweifellos eine grosse Arbeit geleistet worden, die Anerkennung verdient. Dass gelegentlich reichlich veraltetes Material mit verwertet wurde, auch manche nutzlose Zahl in der Übersicht der Bildungswärmen einiger Silicate usw. angeführt ist, erscheint demgegenüber entschuldbar. Im grossen und ganzen wird dieser tabellarische Teil dem Werk manche Freunde gewinnen, denn es ist in der Tat hier einem Bedürfnis entgegengekommen. Es ist nur so sehr bedauerlich, dass dem weit grösseren Hauptteil des Buches ein entsprechender Beifall versagt werden muss.

W. Eitel.

Tabellen zur allgemeinen und speziellen Mineralogie, von Paul Niggli. XVI + 300 Seiten mit 228 Abbildungen. Gebrüder Bornträger, Berlin 1927.

Des Verfassers grosses, auf drei Bände berechnetes „Lehrbuch der Mineralogie", von dem bisher zwei stattliche Bände erschienen sind (vgl. Z. physikal. Chem. 115, 444. 1925 und **127**, 302. 1927), ist weit mehr, als sein Titel erwarten lässt; sein reicher, fast nach Art eines Handbuchs in die Breite und in die Tiefe gehender Inhalt, der selbst viele noch problematische Dinge einbezieht, das Ungefestigte einer modernen kristallographischen statt der bisher üblichen chemischen Systematik der Mineralien, die, an sich eine bedeutende wissenschaftliche Tat, nach dem Grundgedanken des genialen russischen Mineralogen E. v. Fedorow († 1919) im zweiten Band erstmalig durchzuführen versucht wurde, machen dieses Werk mehr zu einer anregenden Lektüre für den Vorgeschritteneren und den Forscher als zu einem Lehrbuch für den Studierenden. Es wird daher überall freudig begrüsst werden, dass hier aus der Feder des Verfassers ein handlicher, übersichtlicher Leitfaden geboten wird, der Haupttatsachen der allgemeinen und der speziellen Mineralogie in Form von Tabellen vereinigt, deren Umfang aus der nachfolgenden Einzelbesprechung ersehen werden mag. Das Buch hat allerdings zur Voraussetzung, dass alle Begriffe an sich bekannt sind, d. h. Kollegien hierüber absolviert sind, und ist als Ergänzung des Kollegheft und als Hilfsbuch bei Übungen, insonderheit solchen der Mineralbestimmung gedacht.

In einem ersten Teil enthalten die „Tabellen", wesentlich in figürlicher Darstellung, eine Übersicht über die wichtigsten Tatsachen der Kristallmorphologie.

Es folgen Bestimmungstabellen für alle wichtigeren Mineralien, und zwar zunächst für die makroskopische Bestimmung nach äusseren Kennzeichen. Im Gegensatz zu älteren Tabellenwerken solcher Art und in sinngemässer Anwendung des neuen kristallographischen Klassifikationsprinzips im zweiten Bande des Lehrbuchs sind hier die kristallographischen Merkmale als oberstes Bestimmungsprinzip verwendet. Die fünf Gruppen der a) kubischen, b) tetragonalen, c) hexagonalen + rhomboedrischen, d) rhombischen, e) monoklinen + triklinen Mineralkristalle liessen sich noch nach dem Habitus unterteilen, wegen dessen Veränderlichkeit allerdings eine strenge Gliederung nicht möglich ist. Jede so geschaffene Unterabteilung zerfällt wieder in metallischglänzende bis halbmetallische und gemeinglänzende Mineralien, eine Einteilung, die sich für makroskopische Bestimmungen bewährt hat, so wenig wissenschaftlich Strenges, so viel Qualitatives dem Begriff des „Glanzes" auch noch anhaftet. Eine Mineralbestimmung nach dieser Tabelle ist selbstverständlich nur bei guter Kristallausbildung möglich. Andernfalls kann man sich nachfolgender kleinerer Bestimmungstabellen nach Farbe und Härte oder nach der Strichfarbe oder charakteristischen Ausbildungsformen bedienen, so dass man auf verschiedenen Wegen und mit verschiedenem Ausgangspunkt zum Ziel gelangen kann. Amorphe und kryptokristalline Mineralien sind anhangsweise kurz bei den kubischen behandelt. Ebenso finden sich Anmerkungen über pseudosymmetrische Mineralien bei jeder Abteilung. Zum näheren Vergleich mit allen Eigenschaften und zur Feststellung des Chemismus hat man schliesslich immer die kristallographische Haupttabelle zu Rate zu ziehen. Jeder ihrer Gruppen gehen noch lehrhafte Übersichten der Formen der hineingehörigen Symmetrieklassen voran. Ferner ist sie musterhaft ergänzt durch einen umfangreichen Kristallatlas, in dem alle wichtigeren, in guten Kristallen auftretenden Mineralien in ihrer ganzen Trachtmannigfaltigkeit zur Darstellung gelangen. Die Reichhaltigkeit dieser dem Lehrbuch ungekürzt entnommenen Tafeln mag an mancher Stelle als dem Zweck des Tabellenwerks nicht ganz entsprechend empfunden werden.

Einige kleinere Tabellen unterrichten über Verwendungsart und Vorkommen wichtiger nutzbarer Mineralien; Edelsteine und Halbedelsteine lassen sich nach Tabellen bestimmen, in denen sie nach der Farbe und der Lichtbrechung geordnet sind. Den Beschluss machen ausgezeichnete und umfangreiche Bestimmungstabellen für die gesteinbildenden Mineralien nach mikroskopisch-optischen Methoden. Eine Oberteilung geschieht nach optischen Symmetrieklassen (jede inklusive Pseudosymmetrie), bei den optisch ein- und zweiachsigen Mineralien noch nach dem Charakter (positiv und negativ), so dass im ganzen wieder fünf Abteilungen entstehen. Die weitere Klassifikation erfolgt nach Färbung bzw. Nichtfärbung im Dünnschliff, dann nach dem Betrag der maximalen Doppelbrechung (mit vier Stufen, bei testgesetzter Schliffdicke von 0·02 mm, nach der Höhe des Gangunterschieds der beiden Wellen mit n_γ und n_α, somit der Interferenzfarbe); innerhalb der so geschaffenen 31 Unterabteilungen sind die Mineralien etwa nach der Lichtbrechung geordnet.

Die mineralogische Fachliteratur kennt ein so reichhaltiges Tabellenwerk bisher nicht. Es kann jedem mineralogisch Interessierten warm empfohlen werden und wird sich als unentbehrlicher Ratgeber schnell einbürgern, zumal der niedrige Preis von M. 9.30 als sehr angemessen bezeichnet werden muss. *H. Seifert.*

Données numériques de Photographie, par W. Clark. Extrait du Vol. VI des Tables Annuelles de Constantes (1923—1924). I Vol. in 4° de 36 p. Prix: Relié 36 Fr., Broché 20 Fr. Editeur: Gauthier-Villars & Cie., 55 Quai des Grands Augustins, Paris (VI°).

In den Donées numériques de Photographie ist von W. Clark im Rahmen der Tables annuelles de Constantes et données numériques zum ersten Male der Versuch gemacht worden, das Zahlenmaterial, welches sich auf den photographischen Prozess bezieht, übersichtlich und nutzbringend zusammenzustellen. Wie in dem Vorwort von Ch. Fabry angedeutet, sollen die Tafeln dazu dienen, demjenigen, der sich mit der Theorie des photographischen Prozesses beschäftigen will, ferner dem Physiker oder Astronomen, der das photographische Material zur Strahlenmessung heranzieht, sowie dem Hersteller der photographischen Materialien und vielleicht auch gelegentlich dem allgemeinen Verbraucher Zahlenmaterial und Literaturangaben über das Handwerkszeug zusammenzutragen, mit dem operiert wird.

Aus dem vorliegenden Werke geht nun hervor: „le travail etait rendu difficile"; und dies ganz besonders deswegen, weil auf dem Gebiete der Photographie bei weitem noch nicht genügend systematisches Versuchsmaterial zur Verfügung steht. So muss sich W. Clark z. B. bei der Beschreibung der spektralen Sensitometrie auf einige Diagramme beschränken, in denen die Schwärzung in Abhängigkeit von der Wellenlänge für einige Handelsemulsionen und wenige Sensibilisatoren aufgetragen ist. Sicherlich wäre es das Wünschenswerteste, wenn hier, wie auch in den weiteren Kapiteln über Sensitometrie, die Kurven der gebräuchlichsten Schichten und Sensibilisatoren zu finden wären. Man muss ferner aus den wenigen Diagrammen erkennen, wie notwendig es ist, eine absolute Spektralsensitometrie anzuwenden, wie sie z. B. von Leimbach erstmalig angeregt wurde (in den Tabellen nicht erwähnt). Für wissenschaftliche Untersuchungen finden wir anschliessend einige Angaben über Zahlen der entwickelten Körner gewisser Emulsionen, ferner einige Beispiele von Werten des Schwarzschild-Exponenten in Abhängigkeit von Belichtungsintensität und Wellenlänge. Alle diese Angaben geben wohl der Grössenordnung nach einen Einblick in die Verhältnisse, lassen aber keine allgemeine praktische Anwendung zu, was durch die Herausgabe der Tables annuelles doch gerade bezweckt wird.

Es folgen darauf einige Angaben über die Entwicklung, das Fixieren und Waschen der photographischen Schichten, ohne dass dem Leser praktisch wichtige Rezepte an die Hand gegeben werden, obwohl auf diesem Gebiete genügend Material in der Literatur vorliegt. In dem Kapitel über Sensibilisation und Desensibilisation wird der Versuch gemacht, die Konstitutionsformeln einiger wichtiger Farbstoffe und die Sensibilisationsmaxima zu bringen. An dieser Stelle hätte eine solche Zusammenstellung, wenn sie vollständig wäre, ganz besonderen Wert. Über die Sensibilisation im Ultraviolett finden wir nur eine kurze, über Ultrarotphotographie keine Angabe.

Damit schliesst derjenige Teil, aus dem der Leser wichtige Hinweise über die Strahlungsmessung hätte schöpfen können. Wir vermissen aber hier noch viele Angaben, deren Beschaffung relativ leicht ist, und die andererseits dem Nichtfachmann schwer zugängig sind: die normalisierten Nennmasse und Toleranzen der üblichen Formate für Platten und Kinofilms. Ferner könnten auch Daten über

die spektrale Energieverteilung, die gebräuchlichsten Lichtquellen, anschliessend Adsorptionskurven wichtiger Filterarten eingefügt werden (z. B. Dunkelkammerfilter, Aufnahmefilter für Farbenphotographie und dergleichen).

Endlich folgen Angaben, die nur den wissenschaftlich Interessierten angehen, und zwar zuerst über das latente Bild. Wir müssen gestehen, dass es hier schwierig ist, überhaupt mit Zahlen bei dem vorliegenden Material einen Einblick in den Mechanismus des photographischen Prozesses zu geben. Bis auf die wichtigen Zahlenangaben über die Grössenverteilung der Körner in den Emulsionen sind einige der übrigen Fragen in Form von Referaten behandelt. Wir glauben jedoch nicht, dass der Leser auf diese Weise die vom Verfasser gewünschte Übersicht über das vorliegende Tatsachenmaterial gewinnt.

Trotz alledem ist die erstmalig in einem solchen Tabellenwerk vorliegende Zusammenstellung auf das wärmste zu begrüssen, besonders auch deshalb, weil auf diese Weise die Systematik in der Photographie gefördert wird. Die Arbeit möge als Anregung dienen, dass die photographische Industrie in Gemeinschaft mit der Forschung dafür sorgt, dass die Aufstellung vervollkommneter Tabellen von einheitlichen Gesichtspunkten erfolgt. *J. Eggert.*

Technisches Hilfsbuch der Österreichischen Alpinen Montangesellschaft. 64 Seiten und 5 Tafeln. Julius Springer, Wien 1928. Preis M. 3.60.

Der Inhalt des kleinen Buches kann am besten durch einige Sätze aus dem Vorwort charakterisiert werden: „... eine kurze Zusammenfassung jener in Berechnungen unseres Faches häufig vorkommenden Werte in handlicher Form, die bisher nur zerstreut, oft in kostspieligen, dickleibigen Werken, vielfach noch dazu untereinander nicht übereinstimmend, vorfindbar waren. Es soll ermöglichen, dass eine grössere Zahl von Technikern als bisher mit gleichen Werten gleichartig zu rechnen vermag ..."

Die Auswahl des auf geringen Raum zusammengestellten Zahlenmaterials ist eine ausgezeichnete. Eine ganz besondere und mustergültige Leistung ist die übersichtliche und klare Anordnung der Tabellen und des Druckes.

Der grösste Teil der Tabellen enthält Zahlen, die auch für einen Betriebschemiker von Interesse sind. Das kleine Buch sei daher auch diesen bestens empfohlen.

Der Österreichischen Alpinen Montangesellschaft gebührt Dank für die Herausgabe dieses Hilfsbuches. *D'Ans.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von Endre Berner

„Refraktionskonstante und Lösungsvolumen einiger organischer Verbindungen in wässeriger Lösung"

Z. physikal. Chem. (A) **141**, 91. 1929 ist folgendes zu berichtigen:

In der zweiten Zeile der Übersicht steht monomolekularen anstatt **molekularen.**

Auf S. 106, Zeile 8 von oben steht Liter anstatt **Gramm.**